计算固体物理学

武汉大学学术丛书

WUHAN UNIVERSITY ACADEMIC LIBRARY

武汉大学出版社

武汉大学

学术丛书

邹宪武 男，1938年生，湖南长沙人 1962年武汉大学物理系毕业。现为武汉大学物理系教授。主要从事凝聚态物质的原子构型、电子结构和物理性质的研究。

金准智 女，1937年生，江西务源人。1962年武汉大学物理系毕业 现为武汉大学物理系教授。主要从事晶体、非晶体的电子结构研究，近几年又开展了液态金属结构和电输运性质的研究。

计算固体物理学

邹宪武　金准智　著

武汉大学出版社

（鄂）新登字 09 号

计算固体物理学

©邹宪武　金准智　著

*

武汉大学出版社出版发行

（430072 武昌 珞珈山）

武汉正佳公司文字处理

京山县印刷厂印刷

*

850×1168　1/32　16.125 印张　410 千字

1993 年 6 月第 1 版　　1993 年 6 月第 1 次印刷

印数：1—1000（内含精装 200 册）

ISBN 7-307-01517-x/O・122（平）

ISBN 7-307-01518-8/O・123（精）

定价：（平）11.30 元
（精）14.30 元

此书献给——

武汉大学校庆一百周年！

前　言

近十余年来，作者一直讲授大学本科生的“固体物理学（Ⅰ）”和研究生的“固体物理学（Ⅱ）”课程，并从事晶体、非晶体、液体的原子构型和电子结构、振动谱以及磁、电、光等物理性质诸方面课题的计算机研究. 在教学和科研实践中，我们深深感到，如果有一本计算固体物理学方面的书，将是大有帮助的. 由于计算固体物理学正处在迅速发展的阶段，各方面还不成熟，仍未见到过一本正式出版的此类专门书籍. 在周如松、黄胜涛 教授等老前辈的鼓励下，作者结合教学和科研中一些有代表性的计算程序，将原有讲稿充实、提高，完成此书.

固体物理学是物理学的一个重要组成部分，近年来由于研究固体的一些基本概念、理论方法和实验技术已成功地应用到液体、液晶等非固态材料的研究，使固体物理学延拓为凝聚态物理学. 传统上，物理学分成理论物理学和实验物理学两大类. 相应地，固体物理学也分成理论固体物理学与实验固体物理学两个分支. 将物理学和有关学科的一些重要的理论、原理和方法，如量子理论、热力学统计理论、弹性理论和群论等应用到固体的研究，建造了近代理论固体物理学的宏伟大厦. 将各种先进的实验技术，如高分辨的显微分析、辐射衍射的结构分析、各种谱分析、常规和极端条件（如超低温、超高压、强磁场、强激光）下性能的精密测试等分析测试技术，以及成分、组织和结构可控的材料和器件的制备技术，用于固体的研究，在实验固体物理学领域中创造了丰硕成果. 在发现、解释、预测和验证新现象和新规律的螺旋式发

展过程中，实验固体物理学和理论固体物理学紧密配合，相得益彰，推动整个固体物理学的发展．而新原理、新规律的发现和新理论的建立，导致新材料、新器件和新工艺的出现，直至在生产技术上大规模采用，而生产技术的发展又提出新问题，出现新需要，固体物理学与生产技术就是这样互相依存、互相促进、不断发展的．

正是固体物理学的重大成就之一——晶体管和大规模集成电路的出现，才有今天电子计算机的飞跃发展，使世界进入信息时代．计算机正在给科学技术、生产劳动，乃至人们的日常生活带来巨大变革．固体物理学也不例外，计算机不仅为实验固体物理学家提供了先进的实验设备，帮助理论固体物理学家作公式推导和数值计算，最重要的是它以一种独特的研究方式，形成计算固体物理学这一新的学科分支．计算固体物理学是以计算机为工具，充分利用计算数学中的数值计算、逻辑运算和符号运算（公式推导就是其中的一种）方法，研究和解决固体物理问题的一门分支学科．由于计算机具有大的存贮量、高的运算速度和计算精度，并且在计算数学方面也已经发展了整套的处理各种数学问题的数值计算、逻辑运算和符号运算的计算方法，这就为使用计算机研究和解决固体物理问题提供了很好的条件．计算固体物理学研究问题的方式是：(1) 根据具体问题建立物理模型；(2) 将物理学的基本原理和理论用于该模型，把物理问题转化为数学问题；(3) 选择恰当的计算方法；(4) 建立相应的计算程序；(5) 运行程序，对所得结果进行分析．

固体是具有很大自由度的多粒子体系，描写其行为往往要用到一些复杂的非线性方程．能够用传统的数学分析方法求解析解或近似解析解的问题很少，而借助计算机则能足够精确地解决一些很复杂的问题．可以举出许多令人振奋的例子．例如，用从头计算的分子动力学模拟方法（ab initio MD）不借助任何经验参数就可计算从高温液态缓冷下来得到的平衡晶态的原子构型，或是

从高温快冷（淬火）下来得到的非平衡态（如非晶态）的原子构型．而计算凝聚态物质的电子结构（能带论）则一直是计算固体物理学的得意之作．时至今日，计算固体物理学正在向复杂体系的计算、特殊物理性质的计算，以及复杂物理过程的描述，即从广度和深度两方面同时发展．

实验历来是测定凝聚态物质的结构和性质的直接手段，而为了研究复杂体系和深层次的问题，必须将精确的实验测量和复杂的计算机数据处理结合起来．例如，用 X 射线衍射方法测定晶体结构是实验固体物理学的突出成就之一．由于晶体中原子呈周期性排列，所测得的衍射花样是一些分立的衍射斑点或谱线，其实验结果的数据处理较简单．而为了测定非晶态和液态这类只有短程序、无长程序的无序物质的结构，可采用径向分布函数（RDF）和广延 X 射线精细结构（EXAFS）的实验方法，所测得的衍射谱是连续谱，它包含了来自各个原子的衍射信息，而这些原子的排列只具有短程序，无长程序，必须借助计算机对实验数据进行复杂的数学处理才能取出其中隐含的结果．

计算固体物理学除了作为理论固体物理学和实验固体物理学的延伸以解决此两者力所不及的一些问题之外，它还可以进行计算机模拟实验．计算机是一种能进行各种数学运算的实验设备．只要把物理过程转化为数学过程，就可以在计算机上模拟该物理过程．通过以数学过程代替物理过程，可以把那些在大范围中发生的宏观过程或是用现有仪器难以看到的微观过程“计算”出来，并显现在屏幕上；可以把瞬息万变或变化极缓慢的物理过程在计算机上按任意给定的速度进行，便于分析；也可以按需要改变某些条件，固定其余条件，以分别考察各因素对此过程的影响．在计算机上观察外应力、障碍物密度和钉扎强度等因素对位错穿越无规障碍物阵列运动的影响就是一例．

固体物理学是物理学的最大分支之一，涉及的范围很广，由于篇幅有限，本书选择固体物理学的几个重要方面，如晶格对称

性、原子构型、电子结构、缺陷、晶格振动、电性和磁性等一些有代表性的问题入手，建立物理模型，根据基本原理和有关理论转化为数学公式，选用计算方法，编制计算程序，结合实例进行计算，将计算结果在屏幕上作图（对于少数结果简单的问题只给出数值结果），然后进行分析讨论，按照这样的方式组织内容. 也就是说，将用计算机研究和解决固体物理问题的有关理论、物理模型、计算公式、方法、程序和实例结合在一起，以求对其有比较全面、深入的了解. 在内容选取时，还兼顾了用计算机进行理论计算，实验数据处理和物理过程的模拟几个方面.

考虑到绝大多数固体物理工作者关心的是如何用计算机研究和解决固体物理问题，获得所需结果，故本书不对程序设计技巧作专门介绍，书上的程序说明足以帮助读者清晰地了解本书所附的源程序. 本书除在附录中对求本征值、本征矢问题和蒙特卡罗方法作了详述外，对于其它计算方法皆只在子程序说明中略述，如欲有更深入的了解，可参阅一般的计算数学方面的书籍. 至于用计算机处理一般实验数据的方法，它们不是固体物理学特有的，在许多书中都可找到，因而不作为本书内容. 值得重视的是，由于固体物理问题复杂，计算结果很难用几个数值，或是用较简单的解析式表达，为了便于分析、讨论，通常是将结果以曲线图、等值线图或疏密度图表示，而用计算机模拟物理过程的进展情况则以动态图形显示最为合适. 这些计算机作图方法在有关计算物理的书籍中很少见到，故我们编制了一套简单实用的用于计算机绘制曲线图、等值线图、疏密度图和动态图形显示的程序，作为本书的最后一章. 这些作图方法是普适的，它们不仅适用于固体物理问题的研究，也同样适用于其他学科的工作. 计算固体物理工作者常常使用一些现成的大型软件包（如各种计算固体和分子的电子结构和物理性质的程序包等），每个程序包由几千至几万条语句组成，其程序说明足以单独成书，故本书未予列入. 但是，任何一个复杂体系都是由许多简单部分组成的，本书为了解和使用

那些大型程序包打下了好的基础. 本书除有三个作图程序是用 BASIC 语言编写的以外，其它程序皆是用 FORTRAN 77 语言编写的.

除了很少几个程序是参考前人已有程序改进的以外，书中大部分程序都是我们在从事有关教学和科研工作中编制的，为了节减篇幅，删去了程序内与书中内容无关的其它功能. 书上所附源程序皆用计算机传输排版，因而杜绝了印刷错误.

本书涉及的研究课题，得到国家自然科学基金委员会数理学部的资助.

编写准晶部分时，得到王仁卉教授、邹化民副教授的很大帮助，邹化民副教授还修改并审阅了这一部分内容；丁棣华副教授对§3.1和§3.2内容提出了很宝贵的修改意见，并将他自己教学中积累的关于这部分内容的体会，无保留地提供给我们；王力隆、李力、赵卫、周群晖、鲁弘文和何浩诸君参加了书中某些程序的调试工作. 在本书出版过程中，得到武汉大学出版社社长牛太臣教授和理科编辑室主任史新奎副教授的大力支持和热情帮助. 作者谨向他们表示衷心感谢.

由于我们学识疏陋，书中一定存在不少缺点、不足甚至错误之处，恳请读者批评指正.

作　　者

1993. 元月

目　录

程序一览表

第一章　晶体的结构、对称性和位错缺陷

对于晶体，不论其颗粒的大小如何，其内部原子或分子都是按周期性规律重复排列的，此即晶体的共同结构特征. 本章从晶格的周期性出发，描述晶体结构的一些基本几何性质，并重点讨论点群对称性，最后研究晶体中最常见的缺陷——位错的形成、运动和钉扎过程.

§1.1　晶体结构的几何描述和晶体结构参数计算

1.1.1　晶体结构的几何描述

一、原胞和晶胞

在晶体内部，原子或分子在三维空间作周期性的重复排列，每个重复单元的化学组成相同，空间取向相同。若忽略晶体的表面效应，各个重复单元的周围环境也相同. 这些重复单元可以是单个原子或分子，也可以是离子团，或多个分子，称为晶体的基元. 在每个基元的相同位置上抽出的一个雷同点，称之为结点，每个基元用一个结点代表. 结点在空间有规则地、周期性地无限分布的总体称为空间点阵(又称晶格).

一个晶格最小的周期单元(在三维情形为平行六面体),称为晶格的初基晶胞,将其过原点不共面的相邻三个棱选为描述晶格的基本矢量,用 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 表示.一个初基晶胞只包含一个结点,即结点均处在顶角上.为了反映晶格的对称性,需要选取较大的周期单元,称之为晶胞(或单胞).晶胞是具有与晶体相同的对称性的最小周期单元.沿晶胞的过原点不共面的相邻三个棱所作的三个矢量,称为晶胞的基矢,以 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 表示.一个晶胞中可含有一个或多个结点,即结点位置不仅处在顶角,亦可处在体心(I)、面心(F)或底心(C).由于晶胞应反映晶体的对称性,所以,在一些情况下晶胞就是初基晶胞(P),在另一些情况下则不是.在固体物理学中,通常只选用仅反映晶格周期性的初基晶胞,所以人们经常称初基晶胞为固体物理学原胞,简称原胞.

晶胞的大小和形状用晶胞参数,即晶胞的过原点的三个不共面的边的长度 a,b,c 和三个边之间的夹角 α,β,γ 来表示,根据晶体对称性高、低的不同,可将晶体分为七类,称为七大晶系,见图1-1.每一种晶系,有其基本的对称特征(晶体的对称性在 §1.2 讨论).现列于表 1-1.

表 1-1　七大晶系所必备的对称性及其晶胞特征

晶系	必备的对称性	晶胞类型	晶胞参量特征	独立参量数目
三斜	只有 C_1 或 I_1	P	$\begin{cases} a\neq b\neq c \\ \alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90^\circ \end{cases}$	6
单斜	只有一个 C_2 或 I_2	P,C	$\begin{cases} a\neq b\neq c \\ \alpha=\gamma=90^\circ\neq\beta \end{cases}$	4
正交	有三个 C_2 或 I_2	P,I C,F	$\begin{cases} a\neq b\neq c \\ \alpha=\beta=\gamma=90^\circ \end{cases}$	3

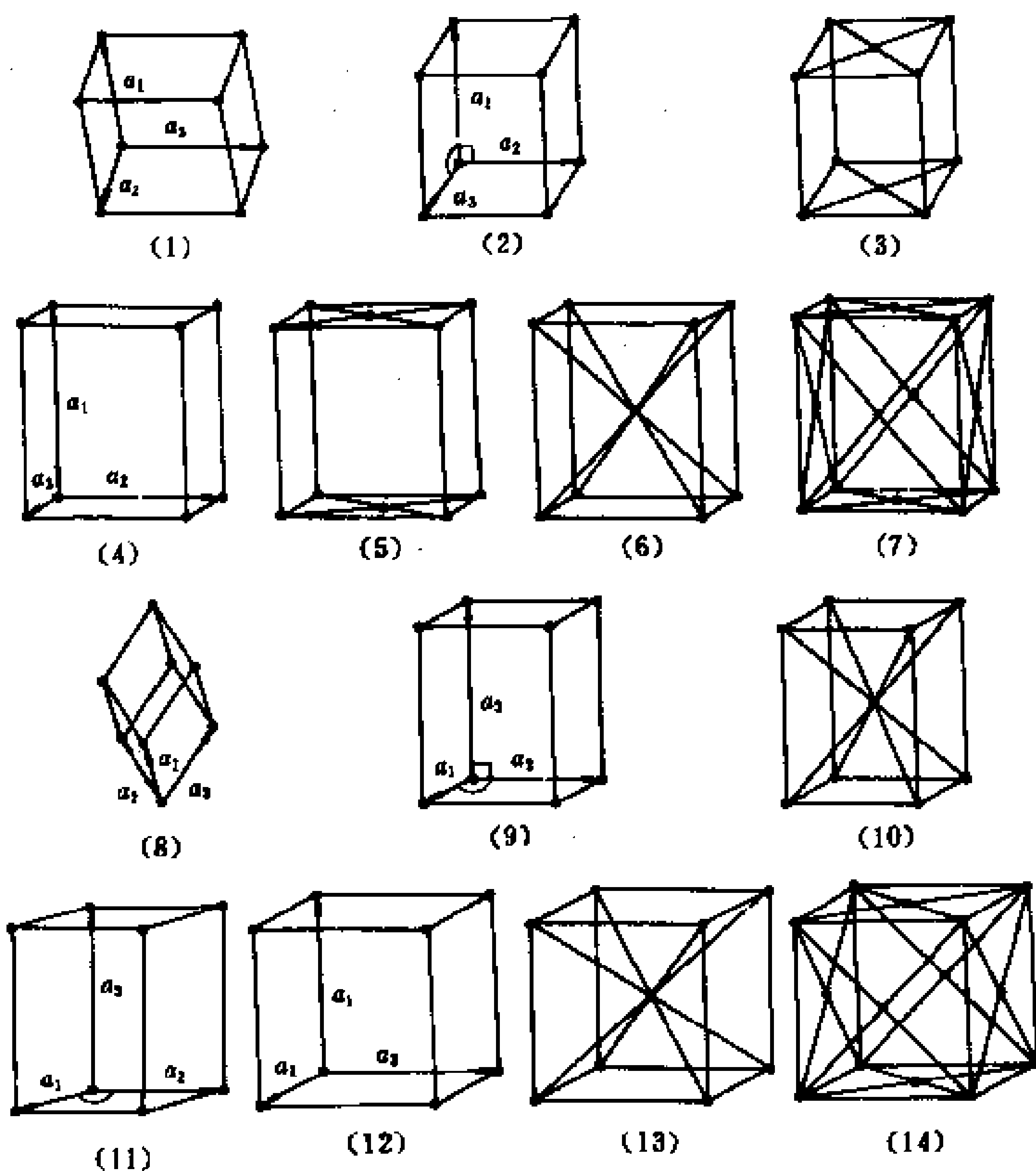


图 1-1　十四种布拉菲格子

(1) 简单三斜　(2) 简单单斜　(3) 底心单斜　(4) 简单正交
(5) 底心正交　(6) 体心正交　(7) 面心正交　(8) 三角
(9) 简单四方　(10) 体心四方　(11) 六角　(12) 简单立方
(13) 体心立方　(14) 面心立方

序中仅讨论晶胞参数的计算.

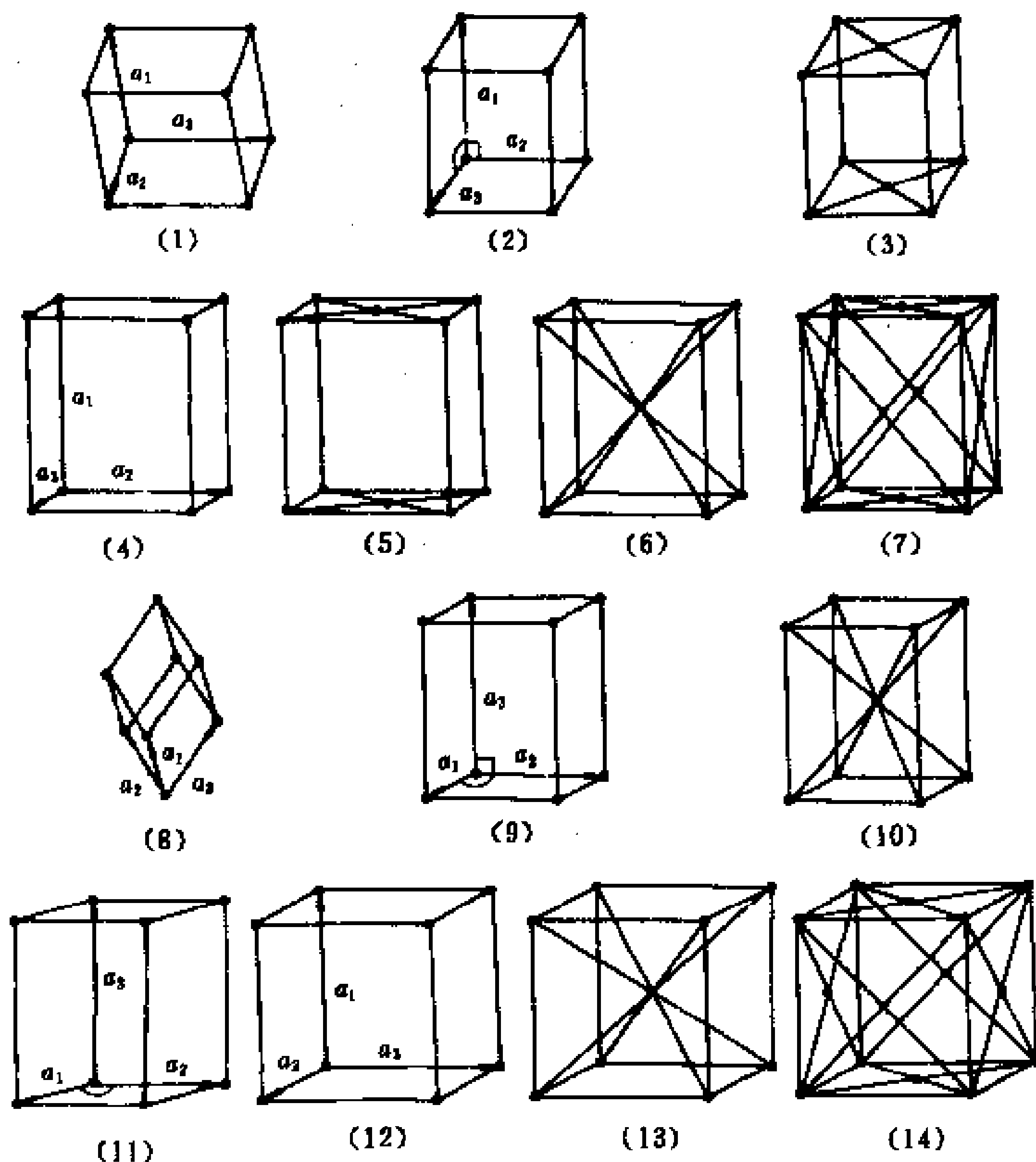
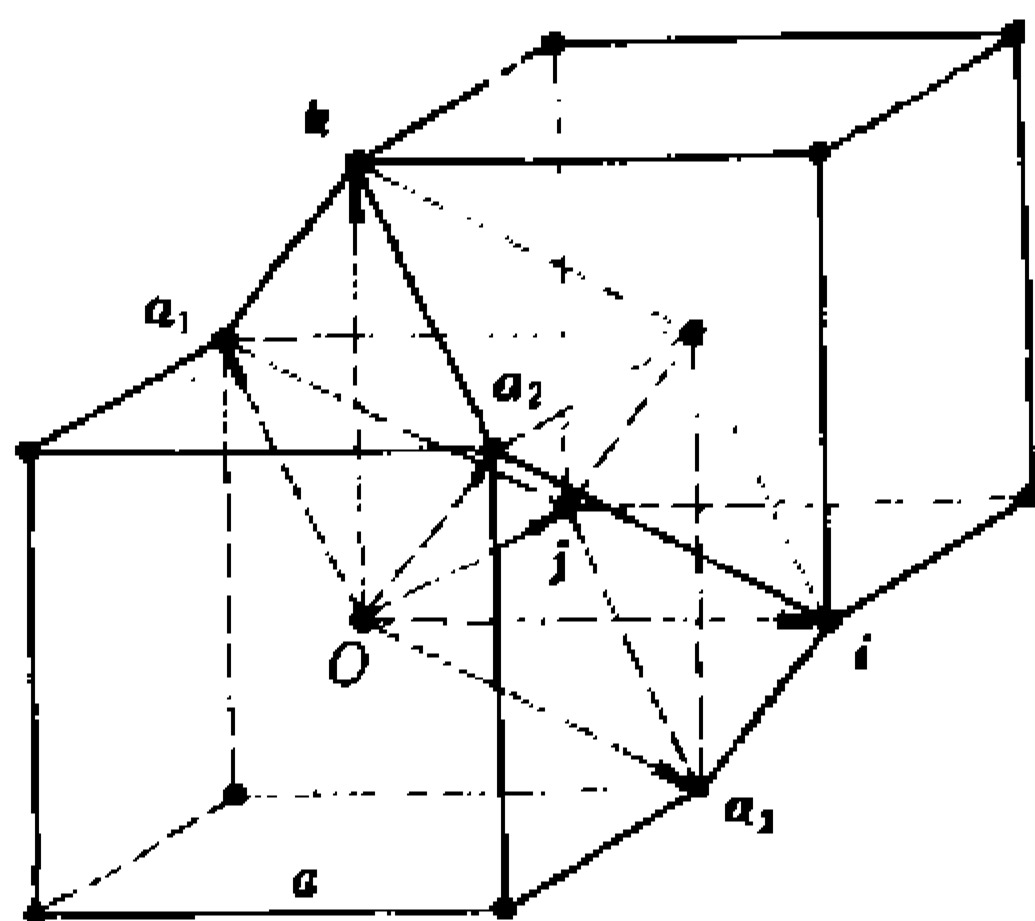


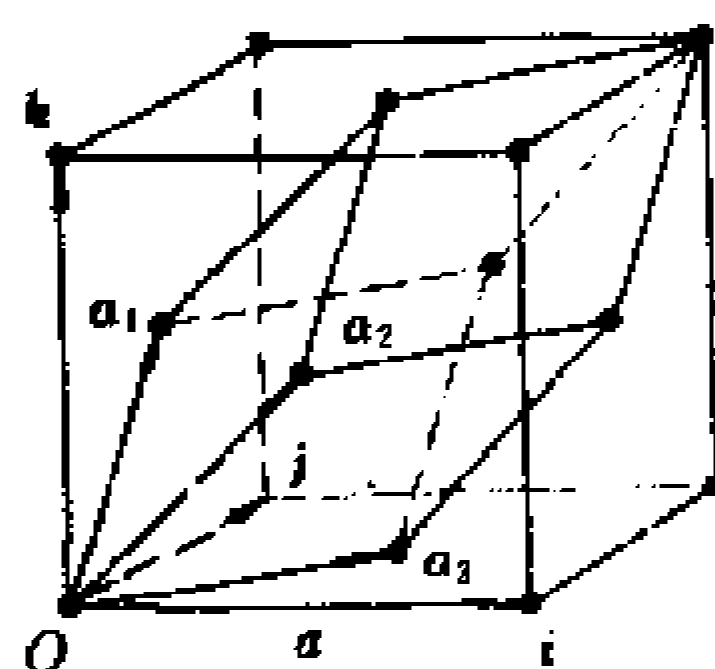
图 1-1　十四种布拉菲格子

(1) 简单三斜　(2) 简单单斜　(3) 底心单斜　(4) 简单正交
(5) 底心正交　(6) 体心正交　(7) 面心正交　(8) 三角
(9) 简单四方　(10) 体心四方　(11) 六角　(12) 简单立方
(13) 体心立方　(14) 面心立方

序中仅讨论晶胞参数的计算.



(a) 体心立方



(b) 面心立方

图 1-2　固体物理学中原胞选取示例图

二、晶面指数

晶体的三维空间点阵可以看成是由一族相互平行而且间距相等的平面点阵组成. 在晶体学中用晶面指数(或 Miller 指数)来表示各取向不同的晶面族.

设有一平面点阵，它在三个晶轴方向上的截距分别是 ra, sb, tc. 如图 1-3 所示. 若以 a, b, c 为单位长度，则 r, s, t 分别称为该点阵面在三个晶轴上的截距，其倒数 $\frac{1}{r}$, $\frac{1}{s}$, $\frac{1}{t}$ 称为倒易截数.

根据晶体学中有理指数定理，倒易截数之比可以化成一组互质的整数之比：

$$\frac{1}{r} : \frac{1}{s} : \frac{1}{t} = h : k : l \qquad (1-3)$$

将这一组互质的整数(hkl)用来表示该晶面族的指数，称为密勒(Miller)指数.

三、倒易点阵

下面简单介绍一个重要的点阵扩展的概念 —— 倒易点阵. 利

用它可简洁、系统地表示晶体点阵的全部点阵平面族，它也是处理晶体学、晶体衍射和固体物理问题的极其重要的数学工具.

倒易点阵的定义：标志晶体点阵中一族平面特性的，是它的法线取向和面间距. 这些特性可以用一个位矢表示，这个位矢的方向代表这族平面的法线方向，位矢的模比例于这族面的面间距 d 的倒数，或倒数的整数倍. 这位矢称为点阵平面族的倒易矢；倒易矢的端点称为点阵平面族的倒易点. 当原点一定时，这个倒易点就完全表示了该平面族的特性. 图 1-4 是这种表示方法的例子. 自原点 O 引晶面族 ABC 的法线 ON，在法线上截取一段 $OP=\rho$，使 $\rho=\frac{k}{d}$，d 是平面族 ABC 的面间距；k 是一个常数，通常在结晶学中令 $k=1$，在固体物理学中令 $k=2\pi$. 按定义 $\boldsymbol{OP}$ 是晶面族 ABC 的倒易矢，P 点则为倒易点.

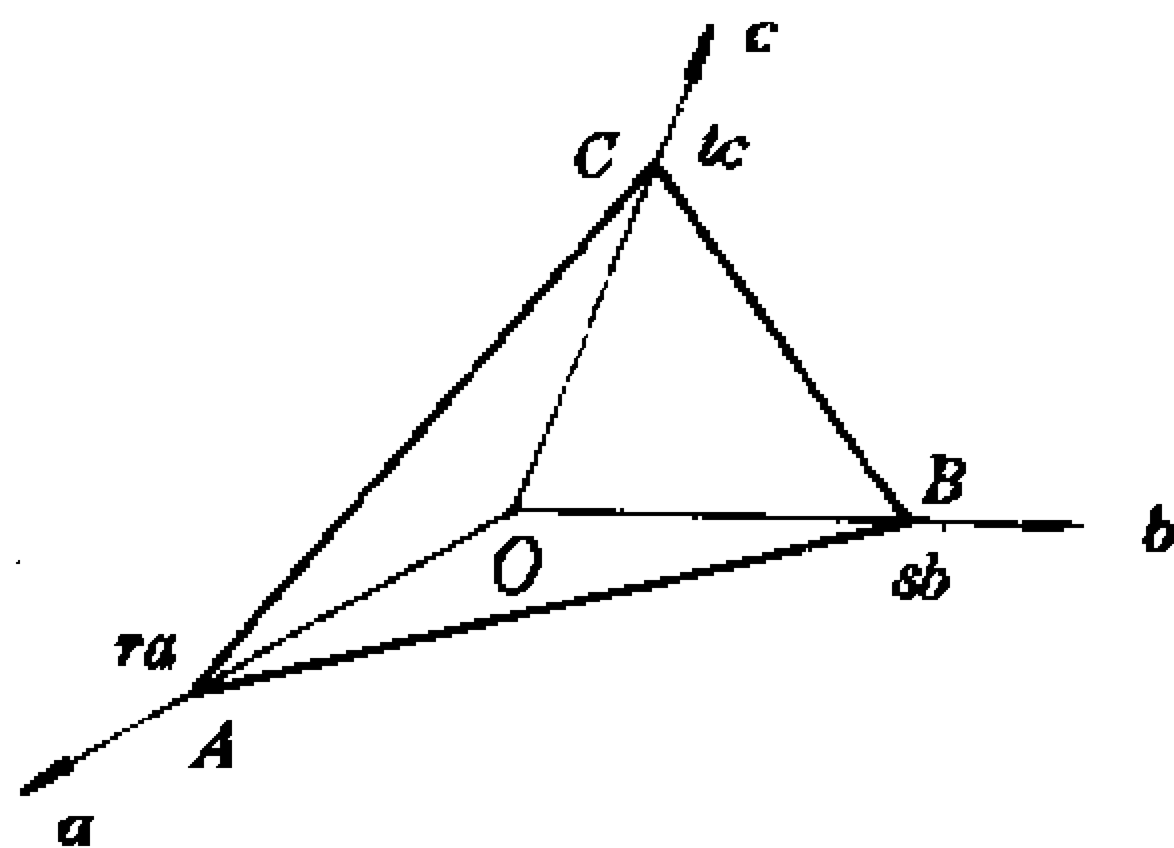


图 1-3　晶面族的指数表示方法

按上述的表示方法，可选出三个倒易基矢，再利用基矢平移来建立倒易点阵. 在图 1-5 中，设 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 为晶体点阵的基矢，坐标面 bc,ca,ab 分别是晶体点阵的 (100)，(010)，(001) 平面族中的一个面，这些平面族的面间距各为 d_{100},d_{010},d_{001}. 作 $OP\perp ab$ 面，在 OP 上截取 $OP=\frac{1}{d_{001}}$，并令 $C^*=\frac{1}{d_{001}}$. 同样，对 bc 面得出 $a^*=\frac{1}{d_{100}}$；对 ca 面得出 $b^*=\frac{1}{d_{010}}$. 这样作出的三个矢量 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 分别表示了 (100)，(010)，(001) 平面族的特性，称它们为倒易点阵的基矢. 基矢 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 的端点就是 (100)，(010)，(001) 面族的倒易点. 把

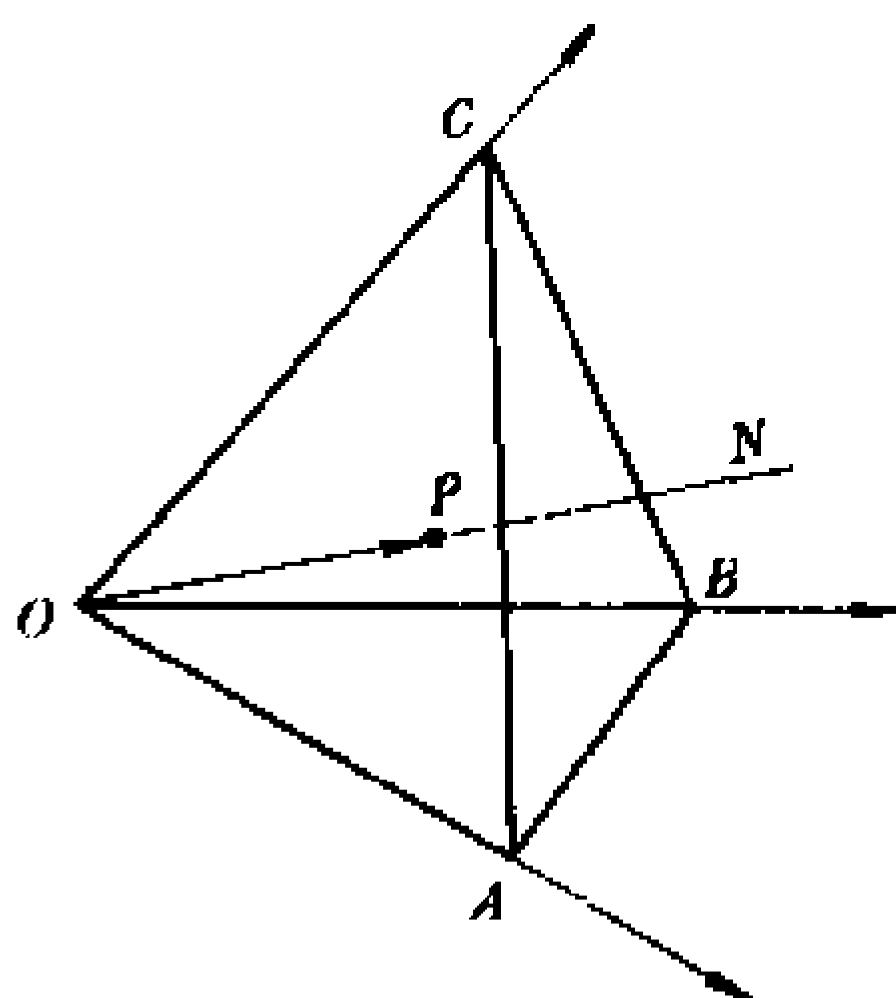


图 1-4　倒易矢和倒易点

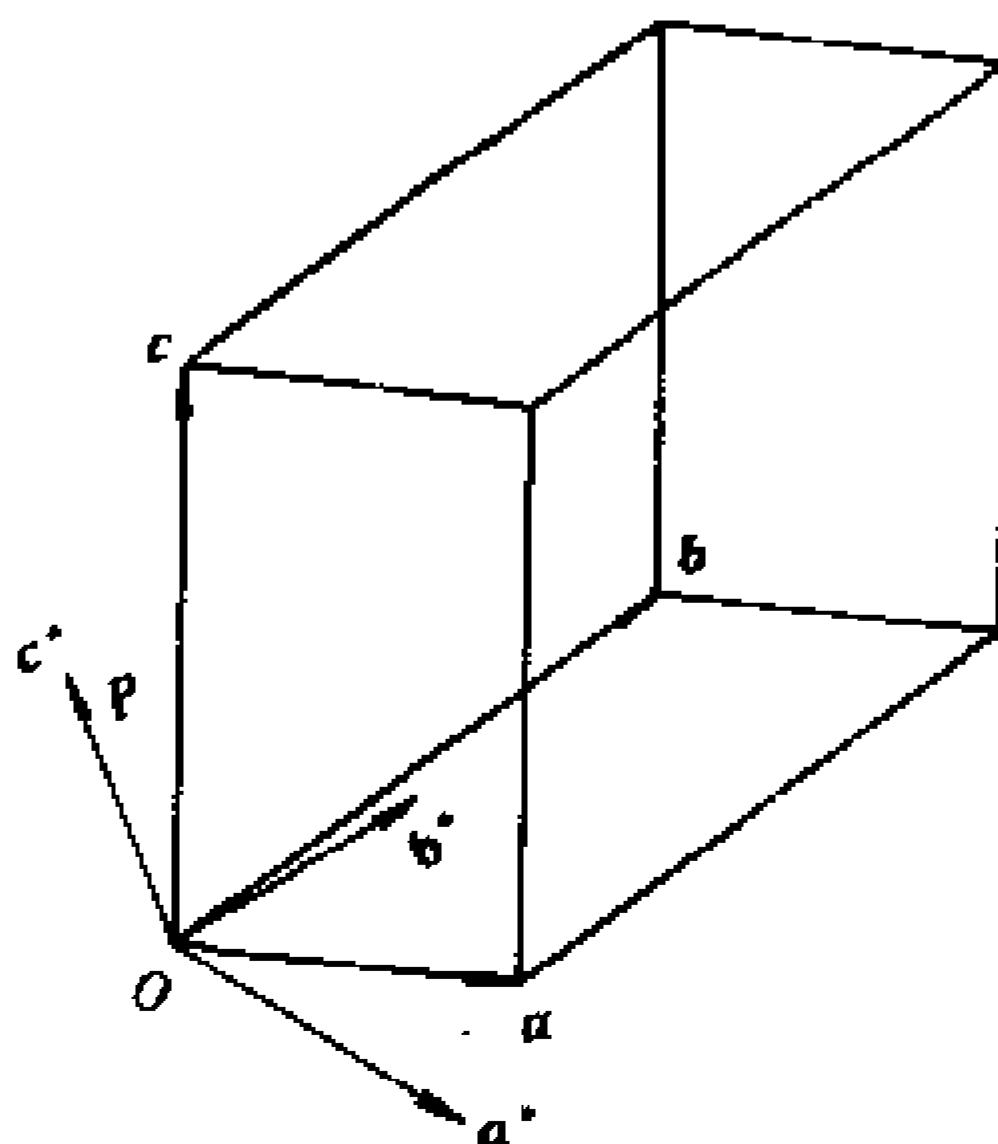


图 1-5　倒易点阵基矢的选取

这些点以 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 为周期，各沿 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 方向平移，就得到一个新的点阵，这个新点阵称为原来的晶体点阵的倒易点阵. 为了区别，把原来的晶体点阵称为正点阵.

倒易基矢 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 和正基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的关系可如下求出. 正基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 所构成的平行六面体就是正点阵的晶胞，这晶胞的底面为 ab 面，其高为 ab 面族的面间距 d_{001}，所以正点阵晶胞体积 $\Omega = d_{001}(ab\sin\gamma) = d_{001}|\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}|$，因而

$$C^* = \frac{1}{d_{001}} = \frac{|\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}|}{\Omega} \tag{1-4}$$

又因矢量 $\boldsymbol{c}^*$ 和矢量 $\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}$ 的方向一致，故有

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{c}^* &= \frac{(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})}{\Omega} \\ \text{同理}\quad \boldsymbol{b}^* &= \frac{(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})}{\Omega} \\ \boldsymbol{a}^* &= \frac{(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})}{\Omega} \end{aligned}\right\} \tag{1-5}$$

以 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 分别点乘(1 − 5) 式两边，则有

$$\left.\begin{array}{l} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^* = 1 \\ \text{及}\quad \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b}^* = 0 \end{array}\right\} \tag{1-6}$$

(1 − 5) 或(1 − 6) 式即为晶体几何学中倒易点阵的定义.

在固体物理学中,倒易点阵的定义与基矢的求法,与晶体几何学的相同. 不过,在固体物理学中,用 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 表示正基矢,用 $\boldsymbol{b}_1$,$\boldsymbol{b}_2$,$\boldsymbol{b}_3$ 表示倒易基矢,对应的两套基矢关系为:

$$\left.\begin{array}{l} \boldsymbol{b}_1 = 2\pi\dfrac{(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)}{\Omega} \\ \boldsymbol{b}_2 = 2\pi\dfrac{(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_1)}{\Omega} \\ \boldsymbol{b}_3 = 2\pi\dfrac{(\boldsymbol{a}_1\times\boldsymbol{a}_2)}{\Omega} \end{array}\right\} \tag{1-7}$$

和 $$\boldsymbol{a}_i\cdot\boldsymbol{b}_j = 2\pi\delta_{ij}\quad(i,j=1,2,3) \tag{1-8}$$

(1 − 7) 式中的 Ω 为固体物理学原胞体积 $\Omega = \boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_2\times\boldsymbol{a}_3)$.

根据倒易点的定义,在如此建立起来的倒易点阵中,坐标为 (h,k,l) 的阵点的位矢就是指数为 (hkl) 的正点阵平面的倒易矢,所以 (h,k,l) 点的位矢为

$$h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^* = \boldsymbol{K}_{hkl} \tag{1-9}$$

$$|\boldsymbol{K}_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}} \tag{1-10}$$

有了倒易点阵的概念后,就可以将 X 射线衍射的劳埃方程 $\boldsymbol{R}_l\cdot(\boldsymbol{s}-\boldsymbol{s}_0) = \mu\lambda$ ($\boldsymbol{R}_l$ 为格矢,$\boldsymbol{s}_0$,$\boldsymbol{s}$ 分别为入射和衍射 X 射线的单位向量) 变为倒易空间的衍射方程 $\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}_0 = n\boldsymbol{K}_{hkl}$ ($\boldsymbol{k}_0$,$\boldsymbol{k}$ 分别是 X 射线的入射波矢和衍射波矢),进而引入布拉格(Bragg) 条件,将衍射问题变为选择反射问题. 布拉格条件为:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \tag{2-11}$$

式中 θ 为掠射角(或称 Bragg 角),n 为反射级数,λ 为 X 射线波长。

1.1.2 晶体结构参数的计算

通过晶体结构参数,可以了解晶体结构中原子间相互作用,化

学键性质，分子的结构、形状、堆积方式，离子的配位情况以及分子间的作用力等等，从而把结构和性能密切联系起来。下面推导从晶胞参数计算其它晶体结构参数的公式.

一、计算晶胞体积、倒格子晶胞参数和倒格子晶胞体积

1. 晶胞体积

从晶胞的三个基矢的长度 a,b,c 及其夹角 α,β,γ 可以计算晶胞体积：

$$\Omega = \boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}) = abc[1+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma]^{1/2} \tag{1-12}$$

2. 倒易晶胞参数

倒易点阵参数 $a^*,b^*,c^*,\alpha^*,\beta^*,\gamma^*$ 与正点阵参数 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ 之间的关系，可由(1－5)式算出：

$$\left.\begin{aligned} a^* &= \frac{1}{\Omega}bc\sin\alpha \\ b^* &= \frac{1}{\Omega}ca\sin\beta \\ c^* &= \frac{1}{\Omega}ab\sin\gamma \end{aligned}\right\} \tag{1-13}$$

对于两倒易基矢间的夹角，例如 γ^*，它的余弦等于

$$\cos\gamma^* = \frac{\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}^*}{a^*b^*} = \frac{(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})}{a^*b^*\Omega^2} \tag{1-14}$$

应用矢量运算公式$(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})\cdot(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})=(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a})-(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a})c^2$，并应用(1－13)式，可以算出

$$\cos\gamma^* = \frac{abc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)}{abc^2\sin\alpha\sin\beta} = \frac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta} \tag{1-15a}$$

同理可以得到

$$\left.\begin{aligned}\cos\alpha^* &= \frac{\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma} \\ \cos\beta^* &= \frac{\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta}{\sin\alpha\cdot\sin\gamma}\end{aligned}\right\} \quad (1-15b)$$

3. 倒格子晶胞体积

倒格子晶胞体积与正格子晶胞体积互为倒数，应用(1 － 12)式，得到

$$\Omega^* = a^* \cdot (b^* \times c^*) = \frac{1}{\Omega} = \frac{1}{Nabc} \quad (1-16)$$

式中 $N = [1 - (\cos^2\alpha + \cos^2\beta + \cos^2\gamma) + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma]^{1/2}$

二、计算晶体密度或晶胞内的格点数目

设晶胞体积为Ω，密度为D，每个晶胞中包含n个格点，每个格点内包含的分子量(或原子量总和)为M，每克分子中包含的分子数目为阿伏加德罗常数N_0(换种说法是取原子质量单位为 1.66×10^{-24} 克)，则有

$$D = \frac{nM}{N_0\Omega} = \frac{nM \times 1.66 \times 10^{-24}}{\Omega} \quad (1-17)$$

反之，如已知晶体密度和每格点的总原子量，就可算得每个晶胞内包含的格点数目.

三、计算晶面间距

晶体点阵的一个晶面族中，任何两个相邻的点阵平面之间距离皆相同，以 d_{hkl} 表示之，它可由(1 － 10)式算得：

$$\begin{aligned}d_{hkl} &= |K_{hkl}|^{-1} = |ha^* + kb^* + lc^*|^{-1} \\ &= (h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* + \\ &\quad 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*)^{-1/2}\end{aligned} \quad (1-18)$$

四、计算掠射角(Bragg 角)

将(1 － 11)式改写为

$$2\frac{d_{hkl}}{n}\sin\theta = \lambda \tag{1-19}$$

则有

$$2d_{h'k'l'}\sin\theta = \lambda \tag{1-20}$$

$d_{h'k'l'}$ 是平面族($h'k'l'$)的面间距，$h'k'l'$ 称为衍射指数，它与晶面指数 hkl 有如下关系：

$$h' = nh,\quad k' = nk,\quad l' = nl \tag{1-21}$$

注意，晶面指数是晶面(格点所在的平面)的面指数，而衍射指数是满足 Bragg 方程(1－20)式的平面的面指数，这些($h'k'l'$)平面不一定有格点通过，即可能是虚平面.

由(1－9)，(1－10)和(1－21)式，知道了 X 射线波长 λ 以及晶面指数 hkl，就可以计算出掠射角 θ.

五、计算原子间距离、键长和键角

在大部分晶体中，原子位置与结点位置不等价，为了考虑对称性，晶胞中结点位置也不一定选在顶角上. 因此，原子在晶胞中的位置矢量的各分量坐标，是以分数形式表示的. 例如在图 1-6 中，设 O 为晶胞原点，P 点为晶胞中原子 P 中心所在位置，则向量 OP 为：

$$\mathrm{OP} = x\boldsymbol{a} + y\boldsymbol{b} + z\boldsymbol{c} \tag{1-22}$$

式中的 x,y,z 不一定为整数，可为分数.

利用 X 射线衍射测定了晶胞中原子的坐标 x,y,z 后，就可计算原子之间距离、成键原子间的键长和键角，方法如下：

以晶胞的三个基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 的方向作坐标轴，并取 a,b,c 为三个轴的长度单位，构成晶体坐标系. 在这个坐标系中，晶胞中某两个原子 A 和 B 的坐标分别为 x_A,y_A,z_A 和 x_B,y_B,z_B. 联系这两个原子间的向量 $\boldsymbol{R}_{AB}$ 可表示为

$$\begin{aligned}\boldsymbol{R}_{AB} &= (x_B - x_A)\boldsymbol{a} + (y_B - y_A)\boldsymbol{b} + (z_B - z_A)\boldsymbol{c} \\ &= \Delta x\boldsymbol{a} + \Delta y\boldsymbol{b} + \Delta z\boldsymbol{c}\end{aligned} \tag{1-23}$$

向量 $\boldsymbol{R}_{AB}$ 的长度即为这两个原子间的距离.

对于三斜晶系，R 可按下列公式计算：

$$R = (R \cdot R)^{1/2} = [(\Delta x)^2 a^2 + (\Delta y)^2 b^2 + (\Delta z)^2 c^2 + 2\Delta x \Delta y ab\cos\gamma + 2\Delta z \Delta x ac\cos\beta + 2\Delta y \Delta z bc\cos\alpha]^{1/2} \quad (1-24)$$

如果这两个原子是成键的，R 就是这两个成键原子的键长. 其它晶系的计算公式则可看成是三斜晶系的特例.

原子 A 和 B 之间的键长为 R_{AB}，原子 B 和 C 之间的键长为 R_{BC}，原子 C 和 A 之间距离为 R_{CA}，如图 1-7 所示，则 $R_{CA}^2 = R_{AB}^2 + R_{BC}^2 - 2R_{AB} \cdot R_{BC}\cos\psi$，$\psi$ 为原子 $A - B - C$ 之间的键角，有

$$\cos\psi = \frac{R_{AB}^2 + R_{BC}^2 - R_{CA}^2}{2R_{AB} \cdot R_{BC}} \quad (1-25)$$

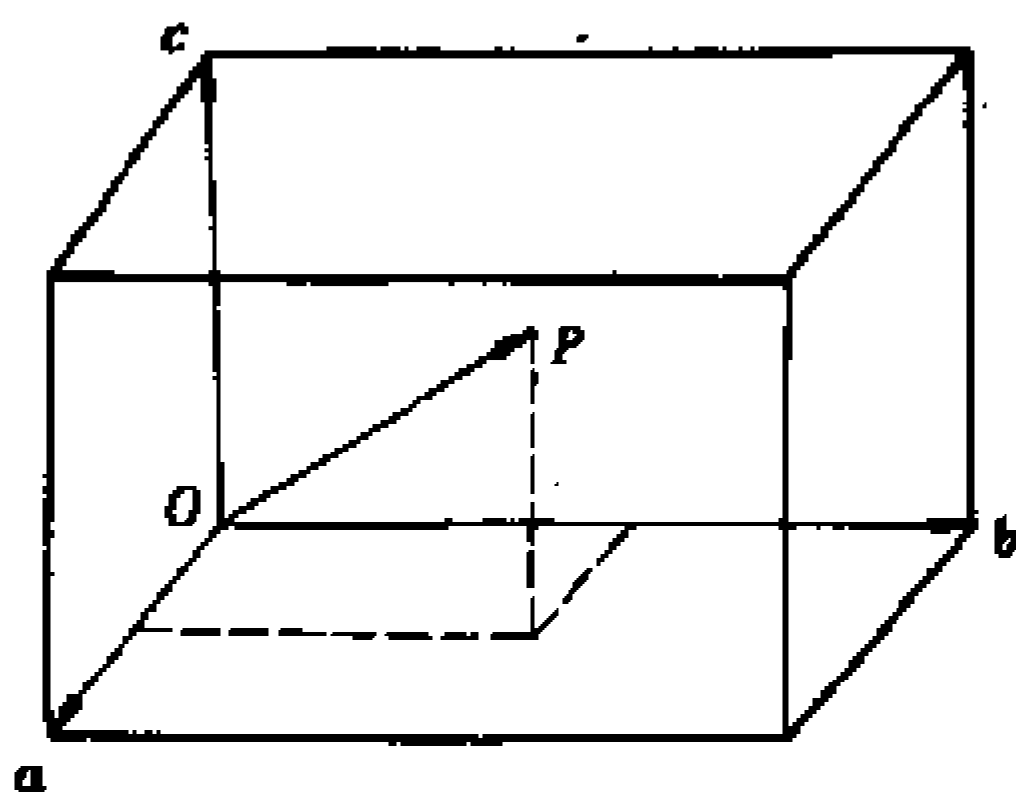


图 1-6

晶胞中原子的坐标分量

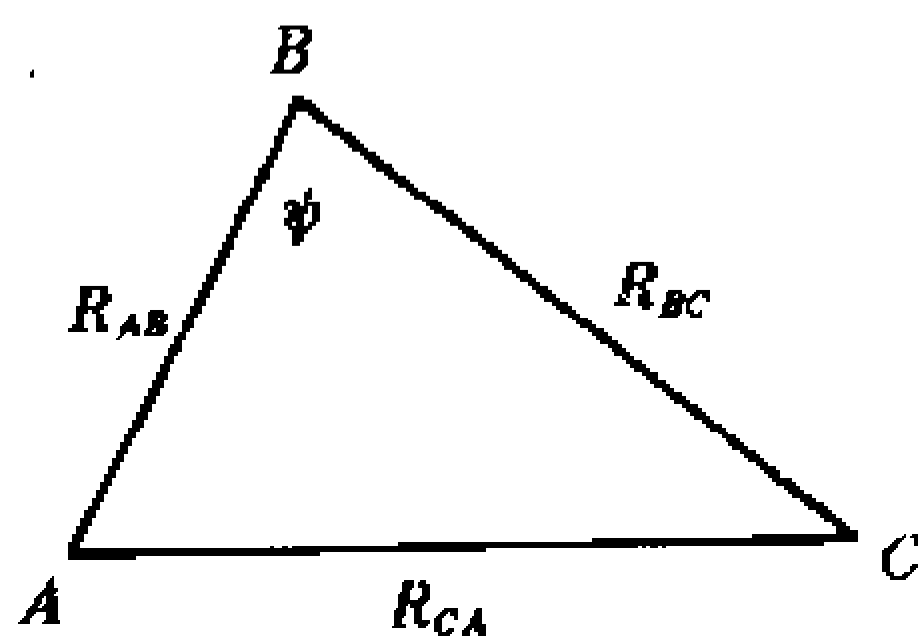


图 1-7

三个原子 ABC 的键长与键角

式中的 R_{AB}，R_{BC}，R_{CA} 可由这三个原子的坐标分量通过(1-24)式计算.

六、将原子在晶胞中的坐标分量从基矢坐标转换为直角坐标表示

原子在晶胞中的坐标分量是以晶胞基矢 $\boldsymbol{a}$，$\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{c}$ 的方向和长度作为坐标轴的方向和单位长度的，除立方晶系外，它与直角坐标系的并不相同. 但在晶体电子结构计算等工作中，往往需要提供各原子的直角坐标分量，故要进行坐标变换.

以三斜晶系为例，如图1-8所示，X,Y,Z为直角坐标系的三个轴，$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$为晶胞基矢，坐标原点均在$O$点. 设$\boldsymbol{a}$与$X$方向一致，$\boldsymbol{b}$在$XY$平面上，则$Z$轴与例易点阵中$\boldsymbol{c}^*$的方向一致. 若$Z$轴与$\boldsymbol{c}$的夹角为$\theta$，则由(1-5)和(1-6)式有：

$$\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^* = c\cdot c^*\cos\theta = 1,\quad c^* = \frac{ab\sin\gamma}{\Omega} \tag{1-26}$$

故 $$\cos\theta = \frac{1}{c\cdot c^*} = \frac{\Omega}{abc\sin\gamma} \tag{1-27}$$

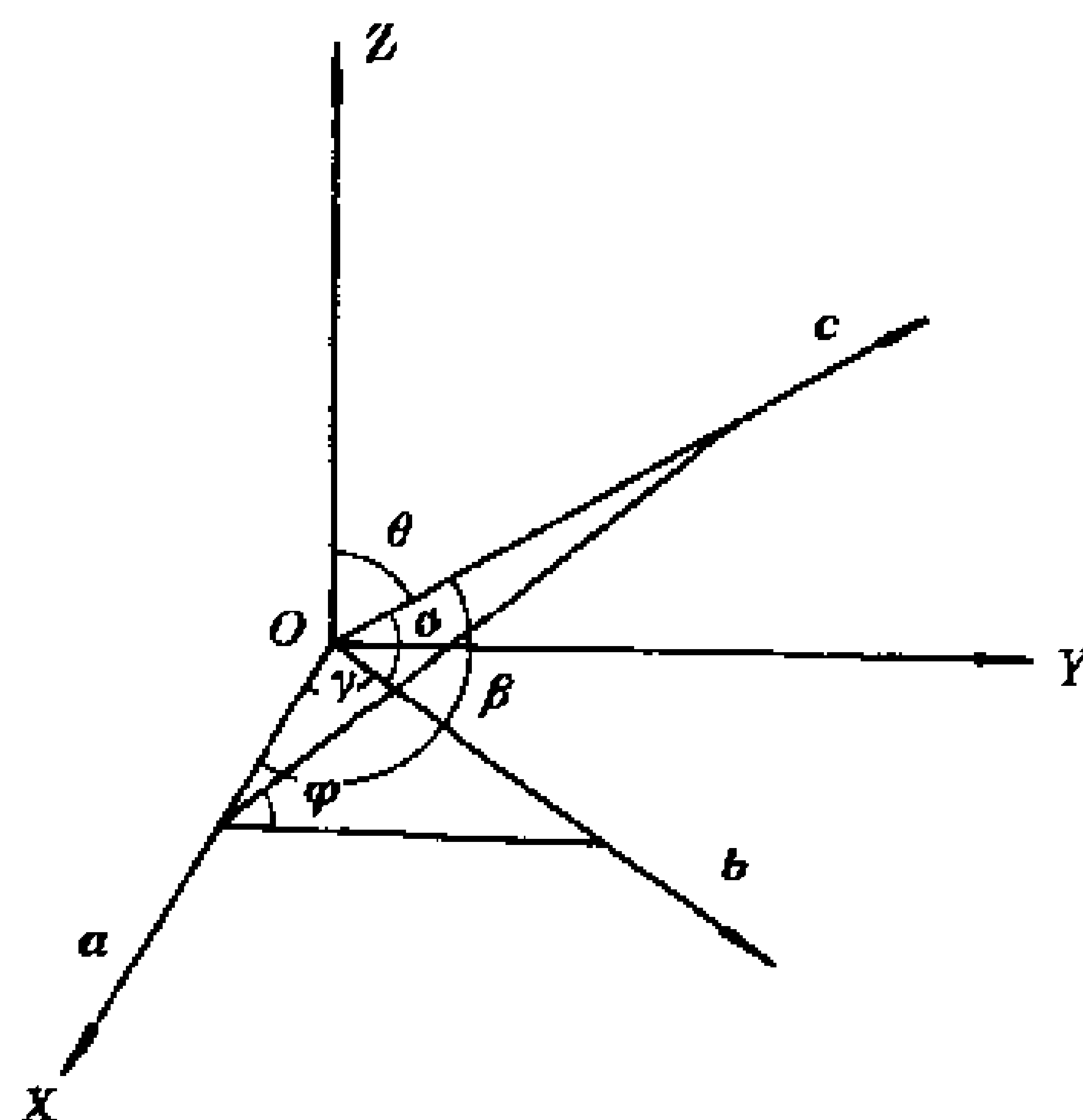


图1-8 从基矢坐标转换为直角坐标

设某原子在晶胞中坐标分量为x,y,z，通过下述关系式就可以转换成直角坐标分量X,Y,Z：

$$\left.\begin{aligned} X &= ax + b\cos\gamma\cdot y + c\cos\beta\cdot z \\ Y &= b\sin\gamma\cdot y + zc\cos\varphi\sin\beta \\ &= yb\sin\gamma + zc\frac{\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma}{\sin\gamma} \\ Z &= zc\cos\theta = z\frac{\Omega}{ab\sin\gamma} \end{aligned}\right\} \tag{1-28}$$

或用矩阵形式表示为

$$\begin{bmatrix} X \\ Y \\ Z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a & b\cos\gamma & c\cos\beta \\ 0 & b\sin\gamma & c(\cos\alpha - \cos\beta\cos\gamma)/\sin\gamma \\ 0 & 0 & \dfrac{\Omega}{ab\sin\gamma} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} \quad (1-29)$$

程序 1-1 晶体结构参数的计算

一、程序名:CELL

二、功能

输入晶胞参数和X射线波长,可计算晶胞体积、倒格子晶胞参数、晶体密度、晶面间距、掠射角、键长和键角. 还可将原子位置坐标从晶体坐标系转换到直角坐标系表示.

三、原理

1. 输入晶胞的三个边的长度 a,b,c 和三边中每两边的夹角 α, β,γ,根据(1 − 12)式可算得晶胞体积 Ω. 再利用(1 − 13)和(1 − 15)式,可算得倒格子基矢 a^*,b^*,c^* 的长度 a^*,b^*,c^* 和夹角 α^*, β^*,γ^*,继而用(1 − 16)式,算得倒格子晶胞体积 Ω^*.

2. 输入每个晶胞中包含的格点数目 n 以及每个格点内包含的原子的原子量总和 M(分子量),根据(1 − 17)式就可算出晶体密度 D;反过来,如输入 D 和 M,就可计算晶胞内的格点数目.

3. 输入晶面指数 hkl,利用(1 − 18)式,就可算出晶面族(hkl)的面间距 d_{hkl}.

4. 输入两个原子 A 和 B 的晶体坐标 x_A,y_A,z_A 和 x_B,y_B,z_B,利用(1 − 24)式,可算得此两原子的间距 R_{AB}. 如果此两原子成键,R_{AB} 即键长. 按(1 − 25)式,输入三个原子 A,B,C 的晶体坐标,即

可算出 AB 和 BC 两键之间的夹角 ψ,此即键角.

5. 输入某原子的晶体坐标,即可按(1　28) 式将其坐标转换成直角坐标.

6. 根据布拉格方程(1 − 20) 式,对于给定的波长 λ,输入一组衍射指数 $h'k'l'$,就可得到相应的掠射角 θ.

四、流程图 1-1

五、变量说明

* 为输入变量; * * 计算某些量时为输入变量; + 为输出变量.

ISELCT*:选择控制参量,有两个值“Y”(yes) 和“N”(no).

A(I)* 和 B(I)*:I = 1,2,3. 晶胞参数:A(I) 相应于边长 a,b,c(单位:Å);B(I) 相应于夹角 α,β,γ(单位:度).

S(I) 和 C(I):I = 1,2,3. S(I) 是 $\sin\alpha,\sin\beta,\sin\gamma$;C(I) 是 $\cos\alpha,\cos\beta,\cos\gamma$.

OMEGA+ 和 OMEGAP+:分别是晶胞体积 Ω(单位:Å^{-3}) 和倒易晶胞体积 Ω^*(单位:Å^{-3}).

AP(I)+ 和 BP(I)+:I = 1,2,3. 倒格子晶胞参数:AP(I) 是边长 a^*,b^*,c^*(单位:Å^{-1});BP(I) 是夹角 $\alpha^*,\beta^*,\gamma^*$(单位:度).

CP(I):I = 1,2,3,分别对应于 $\cos\alpha^*,\cos\beta^*,\cos\gamma^*$.

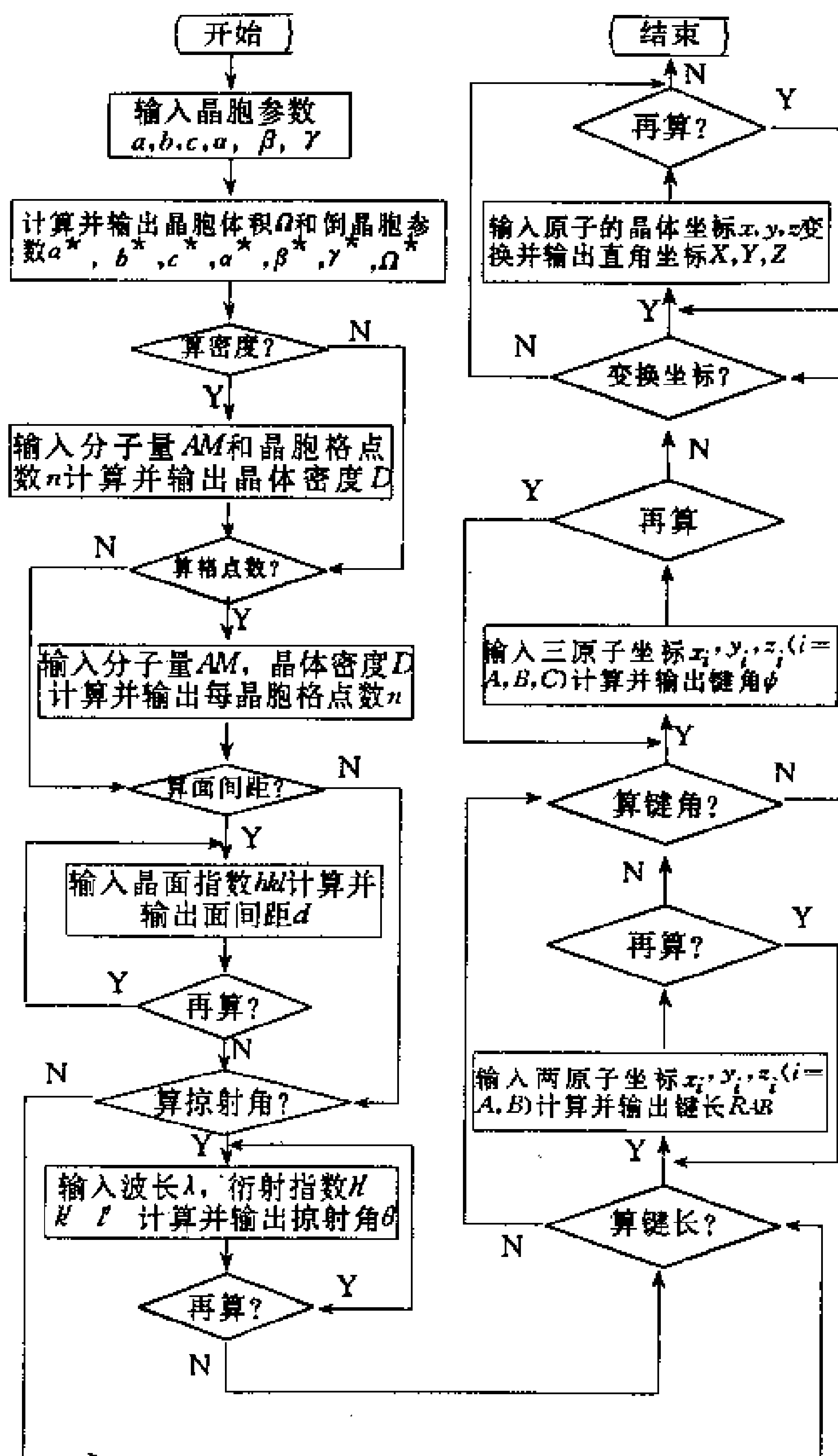
AM*:晶胞内每格点包含的原子的原子量总和,或称分子量(单位:克 / 摩尔).

NLPT**:晶胞内格点数目.

DC**:晶体密度(单位:克 / 厘米^3).

HKL*:以一个整型量表示的晶面指数(hkl) 或衍射指数 $h'k'l'$.

H(I):I = 1,2,3. 整型. H(1) = h(或 h'),H(2) = k(或 k'),H(3)


开始
输入晶胞参数 a,b,c,α, β, γ
计算并输出晶胞体积Ω和倒晶胞参数a*, b*,c*,α*,β*,γ*,Ω*
算密度?
输入分子量AM和晶胞格点数n计算并输出晶体密度D
算格点数?
输入分子量AM，晶体密度D计算并输出每晶胞格点数n
算面间距?
输入晶面指数hkl计算并输出面间距d
再算?
算掠射角?
输入波长λ，衍射指数H K L 计算并输出掠射角θ
再算?
算键长?
输入两原子坐标x_i, y_i, z_i(i=A,B)计算并输出键长R_{AB}
再算?
算键角?
输入三原子坐标x_i, y_i, z_i(i=A,B,C)计算并输出键角φ
再算
变换坐标?
输入原子的晶体坐标x,y,z变换并输出直角坐标X,Y,Z
再算?
结束
Y
N

流程图 1－1

$= l$(或 l').

DHKL⁺：晶面间距离 d_{hkl}（单位：Å）.

ALAMDA⁺：用作衍射分析的 X 射线的波长 λ（单位：Å）.

THETA⁻：对应于衍射指数 $h'k'l'$ 的掠射角 θ（单位：度）.

ST：sin θ.

T(I)⁺，U(I)⁺ 和 V(I)⁺：原子的晶体坐标：x_i，y_i，z_i. I = 1，2，3 分别对应于 A，B，C 原子.

DX(I)，DY(I)，DZ(I)：DX(1) = $x_B - x_A$，DY(2) = $y_B - y_A$，DZ(z) = $z_B - z_A$.

R⁺ 和 PSI⁺：分别是键长 R_{AB}（单位：Å）和键角 ψ（单位：度）.

CX⁺，CY⁺ 和 CZ⁺：坐标转换前输入的原子的晶体坐标：x，y 和 z.（单位：Å）

X⁺，Y⁺，Z⁺：转换后原子的直角坐标（单位：Å）.

六、子程序说明

DR2(Q，H)

计算晶面间距 d_{hkl} 或原子间距离 R_{AB} 的子程序。H(I)，I = 1，2，3 是衍射指数 hkl（对于计算 d_{hkl}）或原子 A 与原子 B 的晶体坐标的 x、y、z 三个方向的分量之差（对于计算 R_{AB}）. Q 是输出参量 d_{hkl}^2 或 R_{AB}^2.

七、计算实例

已知某分子晶体属单斜晶系，其晶胞参数、分子量、原胞内格点数分别为：

a	b	c	α	β	γ	M	n
10.84	5.36	11.13	90	106	90	258.3	2

上表中边长单位为 Å，角的单位为度，分子量的单位为克／摩尔. 用作衍射分析的 X 射线波长为 1.5405 Å. 要求计算此晶体的晶胞体积和倒易晶胞体积，倒格子晶胞参数，平面族（100）、（010）、

(001)、(110)、(101)和(123)的面间距和掠射角.又已知此原胞中相邻三个原子 A、B 和 C 的晶体坐标参数为：

	x	y	z
A	0.233	0.514	0.376
B	0.35	0.571	0.351
C	0.171	0.382	0.442

要求计算其键长、键角，并将此三个原子的坐标参数用直角坐标表示出来.

本程序采用人机对话的形式，按屏幕上的提示键入输入数据，或按屏幕上的提问回答"Y"或"N"，就可完成所要求的计算.程序运行后，计算结果除在屏幕上显示外，还生成一个如 OUT 的文件贮存结果备查.

运行指令：CELL OUT

八、源程序：

```
                    PROGRAM CELL
      REAL * 8  Q
      INTEGER HKL
      DIMENSION B(3),S(6),BP(3),A(6),C(6),T(3),
     /            U(3),V(3),H(3),DX(3)
      COMMON AP(3),CP(3)
      CHARACTER * 1 SELTYN
      OPEN(6,FILE = ' ',STATUS = 'NEW')
      WRITE( * ,10)
10    FORMAT(' INPUT CELL PARAMETERS (IN ANGSTROM'
     /            ,' & DEGREE):',/,3X,'a, b, c = ',\)
      READ( * , * ) A(1),A(2),A(3)
      WRITE( * ,'(3X,''alpha,beta,gamma = '',\)')
      READ( * , * ) B(1),B(2),B(3)
      WRITE(6,20)
20    FORMAT(' INPUT CELL PARAMETERS (IN ANGDTRON'
```

```
     /          ,'& DEGREE),')
      WRITE(6,30) A(1),A(2),A(3)
30    FORMAT (3X,'a = ',F10.7,7X,'b = ',F10.7,7X,'c = '
     /          ,F10.7)
      WRITE(6,40) B(1),B(2),B(3)
40    FORMAT(3X,'alpha = ',F7.2,6X,'beta = ',F7.2,7X
     /          ,'gamma = ',F7.2,/)
      RAD = 3.14159/180.0
      G = 1.0
      DO 50 I = 1,3
      S(I) = SIN(RAD * B(I))
      C(I) = COS(RAD * B(I))
      A(I + 3) = A(I)
      S(I + 3) = S(I)
      C(I + 3) = C(I)
50    G = G - C(I) * C(I)
      OMEGA = A(1) * A(2) * A(3) * SQRT(G + 2 * C(1) * c(2) * C(3))
      WRITE( * ,60) OMEGA
      WRITE(6,60) OMEGA
60    FORMAT(1X ,'CALCULATED CELL VOLUME: OMEGA = '
     /              ,F7.3,' ANGSTROM * * 3',/)
      OMEGAP = 1/OMEGA
      DO 80 I = 1,3
      AP(I) = A(I + 1) * A(I + 2) * S(I)/OMEGA
      CP(I) = (C(I + 1) * C(I + 2) - C(I))/(S(I + 1) * S(I + 2))
      IF(CP(I).EQ.0.0) GO TO 70
      BP(I) = ACOS(CP(I))/RAD
      GO TO 80
70    BP(I) = 90
80    CONTINUE
      WRITE( * ,90)
      WRITE(6,90)
90    FORMAT(1X,'CALCULATED RECIPROCAL CELL ',
     / 'PARAMETERS (IN ANGSTROM * * (- 1) & DEGREE),')
      WRITE( * ,100) AP(1),AP(2),AP(3)
      WRITE(6,100) AP(1),AP(2),AP(3)
100   FORMAT(3X,'a * = ',F10.7,7X,'b * = ',F10.7,7X,
     /          'c * = ',F10.7)
```

```
      WRITE( * ,110) BP(1),BP(2),BP(3)
      WRITE(6,110) BP(1),BP(2),BP(3)
110   FORMAT(3X,'alpha *  = ',F7.2,6X,'beta *  = ',
     /           F7.2,7X,'gamma *  = ',F7.2)
      WRITE( * ,120) OMEGAP
      WRITE(6,120) OMEGAP
120   FORMAT(' CALCULATED RECIPROCAL CELL VOLUME:'
     /     ,' OMEGA *  = ',F10.7,' ANSTROM * * (- 3)',/)
      WRITE( * ,130)
130   FORMAT(1X,'DO YOU WANT TO CALCULATE THE ',
     /     ' CRYSTAL DENSITY?(Y/N) ',\)
      READ( * ,140) SELTYN
140   FORMAT(A1)
      IF(SELTYN.EQ.'N'.OR.SELTYN.EQ.'n') GO TO 190
      WRITE( * ,150)
150   FORMAT(' INPUT SUM OF ATOMIC WEIGHTS FOR ',
     /     'ATOMS CONTAINED IN A LATTICE POINT: '\)
      READ( * , * ) AM
      WRITE( * ,160)
160   FORMAT(1X,'INPUT NUMBER OF LATTICE POINTS ',
     /           'IN A CELL: ',\)
      READ( * , * ) NLPT
      WRITE(6,170) AM,NLPT
170   FORMAT(' INPUT SUM OF ATOMIC WEIGHTS FOR ',
     /     'ATOMS CONTAINED IN A LATTICE POINT: ',
     /     F8.2/' INPUT THE NUMBER OF LATTICE ',
     /     'POINTS IN A CELL: ',I2)
      DC = NLPT * AM/0.6022/OMEGA
      WRITE( * ,180) DC
      WRITE(6,180) DC
180   FORMAT(1X,'CALCULATED CRYSTALLINE DENSITY: '
     /           ,'DC = ',F7.3,' g/cm *  * 3',/)
190   WRITE( * ,200)
200   FORMAT(1X,'DO YOU WANT TO CALCULATE THE ',
     / 'NUMBER OF LATTICE POINTS IN A CELL?(Y/N) '\)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'N'.OR.SELTYN.EQ.'n') GO TO 250
      WRITE( * ,210)
```

```
210   FORMAT(1X,'INPUT CRYSTALLINE DENSITY ',
     /            ,'(IN g/cm * * 3): ',\)
      READ( * , * ) DC
      WRITE( * ,220)
220   FORMAT(1X,'INPUT SUM OF ATOMIC WEIGHTS FOR '
     /  ,'ATOMS CONTAINED IN A LATTICE POINT: ',\)
      READ( * , * ) AM
      WRITE(6,230) DC,AM
230   FORMAT(1X,'INPUT CRYSTALLINE DENSITY (IN '
     / ,'g/cm * * 3): ',F7.3/' INPUT SUM OF ATOMIC ',
     / 'WEIGHTS FOR ATOMS CONTAINED  IN A LATTICE '
     / ,'POINT: ',F8.2)
      NLPT = IFIX(DC * OMEGA * 0.6022/AM + 0.5)
      WRITE( * ,240) NLPT
      WRITE(6,240) NLPT
240   FORMAT(1X,'CALCULATED NUMBER OF LATTICE',
     /            ' POINTS IN CELL = ',I2,/)
250   WRITE( * ,260)
260   FORMAT(1X,'DO YOU WANT TO CALCULATE THE ',
     / 'DISTANCE BETWEEN CRYSTAL PLANES?(Y/N) ',\)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'N'.OR.SELTYN.EQ.'n') GO TO 320
270   WRITE( * ,280)
280   FORMAT(1X,'INPUT MILLER INDEXES: hkl = ',\)
      READ( * , * ) HKL
      IH = HKL/100
      H(1) = FLOAT(IH)
      IK = (HKL - IH * 100)/10
      H(2) = FLOAT(IK)
      IL = HKL - IH * 100 - IK * 10
      H(3) = FLOAT(IL)
      WRITE(6,290) IH,IK,IL
290   FORMAT(' INPUT MILLER INDEXES: hkl = ',3I1)
      CALL DR2(Q,H)
      DHKL = 1/DSQRT(Q)
      WRITE( * ,300) DHKL
      WRITE(6,300) DHKL
300   FORMAT(' CALCULATED dhkl = ',F8.5,'ANGSTROM'/)
```

```
      WRITE( * ,310)
310   FORMAT(' DO YOU WANT TO TRY ANOTHER?(Y/N) '\)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'Y'.OR.SELTYN.EQ.'y') GO TO 270
320   WRITE( * ,330)
330   FORMAT(' DO YOU WANT TO CALCULATE GLANCING'
     /           ,' ANGLES?(Y/N) ',\)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'N'.OR.SELTYN.EQ.'n') GO TO 390
340   WRITE( * ,350)
350   FORMAT(' INPUT DIFFRACTION INDEXES,',
     /           ' h''k''l'' = ',\)
      READ( * , * ) HKL
      WRITE( * ,360)
360   FORMAT(1X,'INPUT THE WAVE LENGTH OF X - RAY',
     /           ' (IN ANGSTROM), ALAMDA = ',\)
      READ( * , * ) ALAMDA
      IH = HKL/100
      H(1) = FLOAT(IH)
      IK = (HKL - IH * 100)/10
      H(2) = FLOAT(IK)
      IL = HKL - IH * 100 - IK * 10
      H(3) = FLOAT(IL)
      WRITE(6,370) IH,IK,IL,ALAMDA
370   FORMAT('INPUT DIFFRACTION INDEXES: h''k''l''',
     /  ' = ',3I1/' INPUT THE WAVE LENGTH OF X - RAY'
     /  ,' : ALAMDA = ',F7.4,' ANGSTROM')
      CALL DR2(Q,H)
      ST = 0.5 * ALAMDA * DSQRT(Q)
      THETA = ASIN(ST)/RAD
      WRITE( * ,380) THETA
      WRITE(6,380) THETA
380   FORMAT('CALCULATED BRAGG ANGLE: THETA = ',
     /           F8.5,' DEGREE',/)
      WRITE( * ,310)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'Y'.OR.SELTYN.EQ.'y') GO TO 340
390   WRITE( * ,400)
```

```
400   FORMAT(' DO YOU WANT TO CALCULATE DISTANCE',
     / ' BETWEEN TWO ATOMS OR BOND LENGTH?(Y/N) '\)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'N'.OR.SELTYN.EQ.'n') GO TO 470
410   WRITE( * ,420)
420   FORMAT(' INPUT CRYSTAL COORDINATES OF TWO',
     /          ' ATOMS A AND B:')
      WRITE( * ,430)
430   FORMAT(3X,'xA,yA,zA,xB,yB,zB = ',\)
      READ( * , * ) T(1),T(2),T(3),U(1),U(2),U(3)
      WRITE(6,440) T(1),T(2),T(3),U(1),U(2),U(3)
440   FORMAT(' INPUT CRYSTAL COORDINATES OF TWO',
     /  ' ATOMS (xA,yA,zA,xB,yB,zB): '/3X,6F9.5)
      DO 450 I = 1,3
      DX(I) = U(I) - T(I)
      AP(I) = A(I)
      CP(I) = C(I)
450   CONTINUE
      CALL DR2(Q,DX)
      R = DSQRT(Q)
      WRITE( * ,460) R
      WRITE(6,460) R
460   FORMAT(' CALCULATED DISTANCE BETWEEN ATOMS',
     /          ' A AND B: R = ',F8.5,' ANGSTROM'/)
      WRITE( * ,310)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'Y'.OR.SELTYN.EQ.'y') GO TO 410
470   WRITE( * ,480)
480   FORMAT(' DO YOU WANT TO CALCULATE BOND '
     /          ,'ANGLE?(Y/N) '\)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'N'.OR.SELTYN.EQ.'n') GO TO 560
490   WRITE( * ,'(" INPUT CRYSTAL COORDINATES OF",
     /          " ATOMS A, B AND C:")')
      WRITE( * ,'(3X,"xA,yA,zA = ",\)')
      READ( * , * ) T(1),T(2),T(3)
      WRITE( * ,'(3X,"xB,yB,zB = ",\)')
      READ( * , * ) U(1),U(2),U(3)
```

```
      WRITE( * ,'(3X,''xC,yC,zC = '',\)')
      READ( * , * ) V(1),V(2),V(3)
      WRITE(6,500) T(1),T(2),T(3),U(1),U(2),U(3)
     /                  ,V(1),V(2),V(3)
500   FORMAT(' INPUT CRYSTAL COORDINATES OF ATOMS'
     / ,' A, B AND C;'/4X,'ATOM',6X, 'x   '
     / ,'y        z'/5X,'A',4X,3(F6.3,5X)/5X
     / ,'B',4X,3(F6.3,5X),/,5X,'C',4X,3(F6.3,5X))
      DO 510 I = 1,3
      AP(I) = A(I)
510   CP(I) = C(I)
      DO 520 I = 1,3
      DX(I) = T(I) - U(I)
520   CONTINUE
      CALL DR2(Q,DX)
      R1 = DSQRT(Q)
      DO 530 I = 1,3
530   DX(I) = U(I) - V(I)
      CALL DR2(Q,DX)
      R2 = DSQRT(Q)
      DO 540 I = 1,3
540   DX(I) = T(I) - V(I)
      CALL DR2(Q,DX)
      R3 = DSQRT(Q)
      C1 = (R1 * R1 + R2 * R2 - R3 * R3)/(2 * R1 * R2)
      PSI = ACOS(C1)/RAD
      WRITE( * ,550) PSI
      WRITE(6,550) PSI
550   FORMAT(' CALCULATED BOND ANGLE PSI; < ABC = '
     /              ,F7.3,' DEGREE'/)
      WRITE( * ,310)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'Y'.OR.SELTYN.EQ.'y') GO TO 490
560   WRITE( * ,590)
590   FORMAT(' DO YOU WANT TO CONVERT CRYSTAL COOR'
     /,'DINATES TO ORTHOGONAL COORDINATES?(Y/N) '\)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'N'.OR.SELTYN.EQ.'n') GO TO 640
```

```
      I = 0
600   I = I + 1
      WRITE( * ,610) I,I,I
610   FORMAT(' INPUT THE CRYSTAL COORDINATES OF '
     / ,'THE ATOM:'/3X,'x(',I2,'),','y(',I2,'),'
     / ,'z(',I2,') = ',\)
      READ( * , * ) CX,CY,CZ
      WRITE(6,620) I,CX,I,CY,I,CZ
620   FORMAT(' INPUT CRYSTAL COORDINATES:'/3X,
     /          'x(',I1,') = ',F8.5,3X,'y(',I1,') = '
     /          ,F8.5,3X,'z(',I1,') = ',F8.5)
      X1 = A(3) * (C(1) - C(2) * C(3))/S(3)
      X2 = OMEGA/(A(1) * A(2) * S(3))
      X = A(1) * CX + A(2) * C(3) * CY + A(3) * C(2) * CZ
      Y = A(2) * S(3) * CY + X1 * CZ
      Z = X2 * CZ
      WRITE( * ,630) I,X,I,Y,I,Z
      WRITE(6,630) I,X,I,Y,I,Z
630   FORMAT(' CONVERTED ORTHOGONAL COORDINATES ',
     / '(IN ANGSTROM):'/3X,'X(',I1,') = ',F8.5,3X,
     / 'Y(',I1,') = ',F8.5,3X,'Z(',I1,') = ',F8.5/)
      WRITE( * ,310)
      READ( * ,'(A1)') SELTYN
      IF(SELTYN.EQ.'Y'.OR.SELTYN.EQ.'y') GO TO 600
640   END
      SUBROUTINE DR2(Q,H)
      REAL * 8 Q,L(3)
      DIMENSION H(3)
      COMMON AP(3),CP(3)
      Q = 0.0
      DO 10 I = 1,3
      L(I) = H(I) * AP(I)
10    Q = Q + L(I) * L(I)
      Q = Q + 2 * (L(1) * L(2) * CP(3) + L(2) * L(3) * CP(1)
     /    + L(1) * L(3) * CP(2))
      RETURN
      END
```

§1.2 晶体和分子的对称性

我们所处的环境，从宏观到微观，无处不存在对称性．所以，人们认为对称性是物质世界的基本属性之一．

使一物体与其自身相重合的空间变换，被称为对称操作．即对称物体经过某一操作后，物体中每一点都被放在周围环境与原先相同的相当点上，无法区分是操作前的物体还是操作后的物体．在变换过程中，必须维持空间任意两点间的距离保持不变，经过对称操作后使物体上的每一点，变到它的等价点．由于每种晶体或分子所具有的对称操作的完备集合皆符合数学中群的定义，所以可以用群的语言来描述晶体和分子的对称性．

利用对称性概念及有关原理和方法解决固体物理学问题，可以使我们对其规律的认识更简洁和更深入．

1.2.1 晶体的宏观对称性，32 种点群

周期排列是所有晶体的共同性质，正是在原子周期排列的基础上，产生了不同晶体所特有的各式各样的宏观对称性．

一、晶体宏观对称元素和对称操作

1．旋转轴和旋转操作(C_n)

旋转操作是将晶体绕通过其中心的轴，旋转一定的角度，使晶体复原的操作．旋转所依据的对称元素称为旋转轴．n 次旋转轴用记号 C_n 表示．由于晶体结构具有周期性，在晶体中只允许存在 1，2，3，4，6 共五种轴次的对称轴，不可能存在 5，7，8，10 等次轴。

能使物体复原的最小旋转角(0° 除外)称为基转角 α，C_n 轴的基转角 $\alpha=\dfrac{360^\circ}{n}$，旋转角度按逆时针方向计算．当旋转角度等于基转角的 2，3，…… 整数倍时，晶体也能复原，这些旋转操作分别记

为

$$C_n^2 = C_n C_n, \qquad C_n^3 = C_n C_n C_n, \cdots\cdots \tag{1-30}$$

讨论对称操作时，常将晶体定位于右手坐标轴系上，晶体的重心处在坐标原点，主轴(轴次最高的 C_n 轴) 和 z 轴重合.

因为各种对称操作相当于不同的坐标变换，而坐标变换为一种线性变换，所以可用变换矩阵表示对称操作. 由线性代数得到 C_n 轴的 k 次对称操作 C_n^k 的变换矩阵为：

$$C_n^k = \begin{pmatrix} \cos\frac{2k\pi}{n} & -\sin\frac{2k\pi}{n} & 0 \\ \sin\frac{2k\pi}{n} & \cos\frac{2k\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1-31}$$

例如，对于 C_2 操作，$k=1$，$n=2$，变换矩阵为：

$$C_2 = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \tag{1-32}$$

2. 对称中心和反演操作(i)

如晶体中存在某一特殊点，从晶体中任一原子至此点连一直线，将此线延长，都可在和此点等距离的另一侧找到另一个相同的原子，此特殊点称为晶体的对称中心. 和对称中心相应的对称操作称为反演或倒反，以 i 表示.

若对称中心位于原点(0,0,0) 处，反演操作 i 的变换矩阵为：

$$i = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{1-33}$$

连续进行两次(或偶数次) 反演操作等于主操作(也叫恒等操作，以 E 表示)，操作的结果是晶体不动. 所以

$$i^n = \begin{cases} E & n \text{ 为偶数} \\ i & n \text{ 为奇数} \end{cases} \tag{1-34}$$

3. 镜面和反映操作(σ)

镜面是平分晶体的平面. 在晶体中除位于镜面上的原子外，其它原子成对地排列在镜面两侧，它们通过反映操作可以复原. 在讨论晶体结构时，镜面对称元素常用 σ 表示.

若镜面与 xy 平面平行并通过原点，则反映操作 σ 的变换矩阵为

$$\sigma_{xy} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (1-35)$$

和 i 相似，连续进行两次反映操作，相当于主操作，即反映操作和它的逆操作相等.

$$\sigma^n = \begin{cases} E & n\text{ 为偶数} \\ \sigma & n\text{ 为奇数} \end{cases} \quad (1-36)$$

根据镜面和旋转轴在空间排布方式的不同，常以不同的下标表示. 当 σ 垂直于主轴 C_n，以 σ_h 表示(h 来源于 horizontal)；σ 通过主轴 C_n，以 σ_v 表示(v 来源于 vertical)；σ 通过主轴 C_n 平分副轴(C_2 轴)的夹角，以 σ_d 表示(d 来源于 diagonal，或 dihedral). 下标 h，v，d 在标记晶体点群时有重要意义.

4. 反轴和旋转反演操作(I_n)

反轴 I_n 的基本操作为绕轴转 $\frac{360°}{n}$，接着按轴上的中心点进行反演，$I_n = iC_n$. 这个操作是 C_n 和 i 相继进行的联合操作. 对称元素 I_1 等于 i；I_2 等于 σ_h 等等.

对于反轴 I_n，当 n 为奇数时，包含 $2n$ 个对称操作，它由 n 重旋转轴 C_n 和对称中心 i 组成；当 n 为偶数而不为 4 的整数倍时，由旋转轴 $C_{\frac{n}{2}}$ 和垂直于它的镜面 σ_h 组成；当 n 为 4 的整数倍时，I_n 是一个独立的对称元素.

5. 映轴和旋转反映操作(S_n)

映轴 S_n 所对应的基本操作为绕轴转 $\frac{360°}{n}$，接着按垂直于轴的

平面进行反映.$S_n = \sigma C_n$.这个操作是 C_n 和 σ 两操作相继进行的联合操作.

绕主轴(z 轴)转 $\alpha = \dfrac{360°}{n}$ 后,接着按 xy 平面进行反映,则得到旋转反映操作 S_n,其变换矩阵为

$$S_n = \begin{pmatrix} \cos\dfrac{2\pi}{n} & -\sin\dfrac{2\pi}{n} & 0 \\ \sin\dfrac{2\pi}{n} & \cos\dfrac{2\pi}{n} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \qquad (1-37)$$

反轴 I_n 与映轴 S_n 是互有联系的,它们之间的关系,以及它们与其它对称元素的关系如下:

$$\begin{array}{ll} I_1 = S_2 = i & S_1 = I_2^- = \sigma \\ I_2 = S_1^- = \sigma & S_2 = I_1^- = i \\ I_3 = S_6 = C_3 + i & S_3 = I_6^- = C_3 + \sigma \\ I_4 = S_4^- & S_4 = I_4 \\ I_6 = S_3^- = C_3 + \sigma & S_6 = I_3^- = C_3 + i \end{array} \qquad (1-38)$$

式中右上角的负号表示逆操作.

由于反轴和映轴两者是相通的,对它们只要选择一种即可.在固体物理学中主要选用映轴 S_n,但有时也用反轴 I_n.

综上所述,晶体中可能存在的宏观对称操作可分为两大类:简单旋转操作属第一类,为实操作.其特点是能具体操作,直接实现.其变换矩阵 A 的行列式的值 $\det A = 1$,称之为正当转动,其转轴称为真轴.其余的对称操作,如反映、反演、旋转反映、旋转反演等皆属第二类,为虚操作.其特点是操作只能在想象中实现,其变换矩阵 A 的行列式的值 $\det A = -1$,列之为非正当转动,对应的主轴称为非真轴.

二、点群

1. 群的定义

一个晶体具有的全部对称元素构成一个完整的对称元素系，和该对称元素系对应的全部对称操作，构成一个对称操作群. 群是按照一定规律相互联系着的一些元(或称元素)的集合，这些元可以是操作、数字、矩阵或算符等. 本节中群的元均指对称操作或与对称操作相应的变换矩阵.

已经证明，每种晶体和分子的所有对称操作元 $A,B,C\cdots\cdots$ 的集合 $G=\{A,B,C\cdots\cdots\}$ 都同时满足群的四个条件：

i) 封闭性

元 A 和 B 若为同一群 G 中的任意两个对称操作，则 $AB=C$，C 也是群 G 中的一个对称操作，它表示先操作 B，再操作 A，所得结果与只作一个操作 C 的结果完全一样.

ii) 结合律

操作的乘法符合下面的结合律

$$A(BC)=(AB)C \qquad (1-39)$$

iii) 主操作(或叫单位元)

在每个群 G 中必有一主操作 E，它与群中任何一个操作相乘给出

$$AE=EA=A \qquad (1-40)$$

iv) 逆操作

群 G 中的每一个操作 A 均存在逆操作 A^{-1}，A^{-1} 也是该群中的一个操作. 逆操作是按原操作退回去的操作.

$$AA^{-1}=A^{-1}A=E \qquad (1-41)$$

上述四条既是判断对称操作的集合是否形成一个群的标准，也是群的最基本的性质.

一个群中 A,B,C 等群元的数目，称为群的阶次. 群中元的数目为有限的群称为有限群，元的数目为无限的群称为无限群.

当一个群中的部分元满足上述四个条件时，则这部分元构成的群称为该群的子群，子群的阶是该群的阶的一个因子.

2. 晶体所属 32 种点群

晶体宏观对称性中的对称元素和其微观结构中相应的对称元素，是紧密相关的，由于宏观观察区分不了平移的差异，使晶体的宏观性质呈现连续性和均匀性，微观对称操作中包含的平移已被均匀性所掩盖，结构中的螺旋轴和滑移面等，在宏观对称性中表现为旋转轴和镜面. 所以，在晶体外形和宏观观察中表现出来的对称元素只有对称中心，镜面和轴次为1,2,3,4,6的旋转轴和反轴，与这些元素相应的对称操作都是点操作. 当晶体具有一个以上对称操作时，这些宏观对称操作一定通过一个公共点，在操作进行过程中，该点维持不动. 由维持空间某一点固定不动的旋转、反演、反映、旋转反演操作所构成的群，称为点群.

旋转轴、象转轴、螺旋轴和滑移反映面在空间组合成的对称元素的对称操作集合组成空间群.

本节所附的程序主要讨论晶体的对称性和所属的点群，故不包含平移对称操作.

由于晶体中原子周期排列的限制，不论任何晶体，只可能有下列8种宏观素对称操作：C_1，C_2，C_3，C_4，C_6，i，σ，I_4(或S_4). 用此8种宏观素对称操作进行组合时，由于受到群的性质限制，只能组成32种点群，这就是说，晶体的宏观对称，只有32种不同类型，分别由32种点群来概括.

3. 晶体32种点群简介

最简单的点群只含有一个元素(主操作)，可以用C_1标记，它表示没有任何对称性的晶体，C_1称为无轴群.

只包含一个旋转轴的点群称为回转群，标记为C_2，C_3，C_4，C_6. 共有4个.

包含一个n重旋转轴和n个与之垂直的二重轴的点群称为双面群，标记为D_n，这样的点群有D_2，D_3，D_4，D_6. 共4个.

在上述点群的基础上，增加反演中心或一些镜面，可以组成新的点群，如下所示：

C_1群加上反演中心，组成C_i(即反演中心i)群；C_1群加上反映

面组成 C_s(即对称面 σ) 群.

C_n 群加上与 n 重轴垂直的反映面组成 C_{nh} 群，共有 C_{2h}，C_{3h}(即 S_3)，C_{4h}，C_{6h} 4 个；C_n 群加上 n 个含 n 重轴的反映面组成 C_{nv} 群，也有 C_{2v}，C_{3v}，C_{4v}，C_{6v} 4 个.

D_n 群加上与 n 重轴垂直的反映面组成 D_{nh} 群，共有 D_{2h}，D_{3h}，D_{4h}，D_{6h} 4 个；D_n 群加上通过 n 重轴及两根二重轴角平分线的反映面组成 D_{nd} 群，分析表明，n 只能取 2 与 3，故只有 D_{2d}，D_{3d} 2 个.

但可以有只包含旋转反映轴的点群，记为 S_n 群，不过只有 S_4，S_6 2 个.

最后还有 5 种对称性较高的点群，即正八面体点群 O_h(octahedral group)；正四面体点群 T_d(tetrahedral group)；O_h 群中的纯转动操作组成 O 群，T_d 群中的纯转动操作组成 T 群；T 群加上反演中心组成 T_h 群.

以上合起来共 32 种点群. 我们将此晶体 32 种点群的对称性操作数目详细列在表 1-3 中(与分子的点群列在一起).

3. 群的乘法表

如果知道一个 h 级有限群的元及这些元的所有可能的乘积(共 h^2 个)，那么这个群就完全确定了，并可用群的乘法表的形式把它们简明地表达出来. 乘法表由 h 行(每行由左至右)h 列(每列由上至下)组成. 在行坐标为 X 和列坐标为 Y 的交点上找到的元是 YX，即先操作

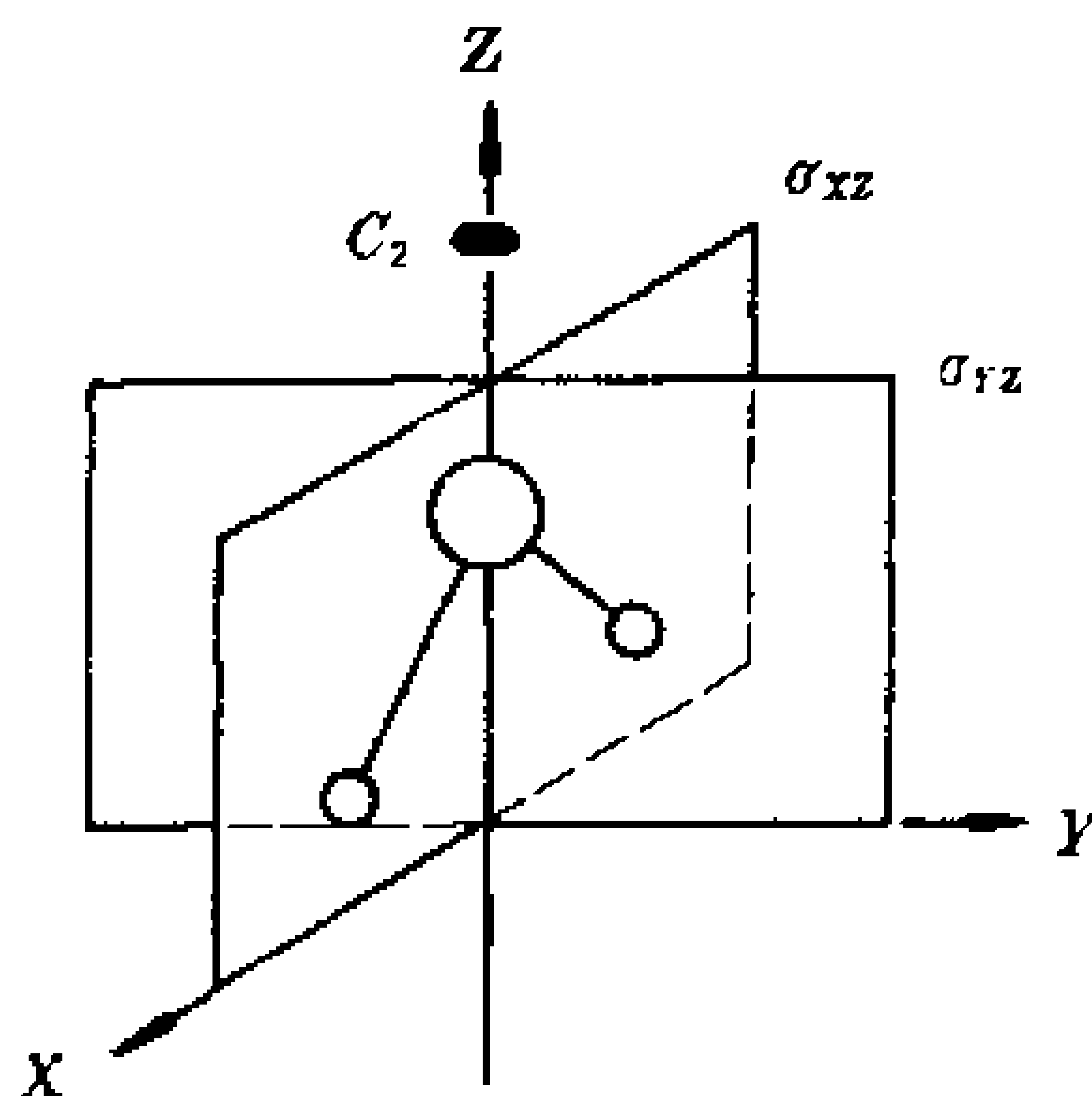


图 1-9 C_{2v} 点群的对称操作

X 再操作 Y. 因为对称操作的乘法一般是不可交换的，所以要注意次序. 在群的乘法表中，每个元在每一行和每一列中只出现一次，不可能有两行是全同的，也不可能有两列全同. 每一行和每一列都是元的重新排列.

例如，具有 C_{2v} 点群对称性的晶体，如图 1-9(只画出一晶胞)所示. 有 4 个对称操作：$E, C_2, \sigma_{xz}, \sigma_{yz}$. 这些操作按乘法规则排成群的乘法表，如表 1-2 所示.

表 1-2　　　　C_{2v} 群的乘法表

C_{2v}	E	C_2	σ_{yz}	σ_{xz}
E	E	C_2	σ_{yz}	σ_{xz}
C_2	C_2	E	σ_{xz}	σ_{yz}
σ_{yz}	σ_{yz}	σ_{xz}	E	C_2
σ_{xz}	σ_{xz}	σ_{yz}	C_2	E

1.2.2　分子的对称性及其所属点群

分子的结构使其对称性与晶体的对称性不同，它在微观上没有周期排列特性，因此只是点对称. 亦即只有四种类型的对称操作和对称元素：

(1) 旋转操作 —— 旋转轴

(2) 反映操作 —— 镜面

(3) 反演操作 —— 对称中心

(4) 旋转反演操作 —— 反轴

没有相应于点阵的平移操作.

正因如此，分子的旋转操作轴次就不受点阵周期性的限制，除 1,2,3,4,6 重轴外，还可有 5,7,8 等轴次. 因此其素对称操作的数目大于晶体的宏观素对称操作数目，虽然它们的组合也要遵守群的四个条件，不过点群数目远大于 32. 如 $C_5, C_7, C_8, C_{5h}, D_5, D_{5h}, D_{6h}, D_{4d}, D_{5d}, D_{6d}, S_8$ 等点群也存在. 至于线性分子则更特别，它有

无穷个 σ_v，它们的交线为 C_∞ 轴，所以还有 $C_{\infty v}$ 群；对于同核双原子分子除无穷个 σ_v 外，还有垂直于 C_∞ 的 σ_h。还有一类二十面体群，包括 I 和 I_d 两个点群，其特点是都具有 6 个 C_5 轴。正五角十二面体和正三角二十面体构型的分子属于 I_d 点群，如将 I_d 点群中的第二类对称元素去掉，只剩下纯转动的对称操作则为 I 点群。

目前，固体物理学工作者经常研究一些分子或原子簇以及准一维固体的平衡构型和电子结构特性，因此找出它们的所属点群，就能大大减少计算量。

表 1-3 列出了分子的 48 种重要的点群的群元(其中包括了晶体的 32 个点群)。

表 1-3　　**分子点群和晶体点群**

类　型	点　群	群　元	晶系
无轴群	C_1	E	三斜
	C_s	E, σ_h	单斜
	C_i	E, i	三斜
C_n 群	C_2	E, C_2	单斜
	C_3	E, C_3, C_3^2	三角
	C_4	E, C_4, C_2, C_4^3	四方
	C_5	$E, C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4$	
	C_6	$E, C_6, C_3, C_2, C_3^2, C_6^5$	六角
	C_7	$E, C_7^2, C_7^3, C_7^4, C_7^5, C_7^6$	
	C_8	$E, C_8, C_4, C_2, C_4^3, C_8^3, C_8^5, C_8^7$	
D_n 群	D_2	$E, C_2(z), C_2(y), C_2(x)$	正交
	D_3	$E, 2C_3, 3C_2$	三角
	D_4	$E, 2C_4, C_2(=C_4^2), 2C_2', 2C_2''$	四方
	D_5	$E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2$	
	D_6	$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2''$	六角
C_{nv} 群	C_{2v}	$E, C_2, \sigma_v(xz), \sigma_v'(yz)$	正交
	C_{3v}	$E, 2C_3, 3\sigma_v$	三角
	C_{4v}	$E, 2C_4, C_2, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	四方
	C_{5v}	$E, 2C_5, 2C_5^2, 5\sigma_v$	

类　型	点　群	群　　　元	晶系
	C_{6v}	$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3\sigma_v, 3\sigma_d$	六角
C_{nh} 群	C_{2h}	E, C_2, i, σ_h	单斜
	C_{3h}	$E, C_3, C_3^2, \sigma_h, S_3, S_3^5$	六角
	C_{4h}	$E, C_4, C_2, C_4^3, i, S_4^3, \sigma_h, S_4$	四方
	C_{5h}	$E, C_5, C_5^2, C_5^3, C_5^4, \sigma_h, S_5, S_5^7, S_5^3, S_5^9$	
	C_{6h}	$E, C_6, C_3, C_2, C_3^2, C_6^5, i, S_3^5, S_6^5, \sigma_h, S_6, S_3$	六角
D_{nh} 群	D_{2h}	$E, C_2(z), C_2(y), C_2(x), i, \sigma(xy), \sigma(xz), \sigma(yz)$	正交
	D_{3h}	$E, 2C_3, 3C_2, \sigma_h, 2S_3, 3\sigma_v$	六角
	D_{4h}	$E, 2C_4, C_2, 2C_2', 2C_2'', i, 2S_4, \sigma_h, 2\sigma_v, 2\sigma_d$	四方
	D_{5h}	$E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, \sigma_h, 2S_5, 2S_5^3, 5\sigma_v$	
	D_{6h}	$E, 2C_6, 2C_3, C_2, 3C_2', 3C_2'', i, 2S_3, 2S_6, \sigma_h, 3\sigma_d, 3\sigma_v$	六角
	D_{8h}	$E, 2C_8, 2C_8^3, 2C_4, C_2, 4C_2', 4C_2'', i, 2S_8, 2S_8^3, 2S_4, \sigma_h, 4\sigma_d, 4\sigma_v$	
D_{nd} 群	D_{2d}	$E, 2S_4, C_2, 2C_2', 2\sigma_d$	四方
	D_{3d}	$E, 2C_3, 3C_2, i, 2S_6, 3\sigma_d$	三角
	D_{4d}	$E, 2S_8, 2C_4, 2S_8^3, C_2, 4C_2', 4\sigma_d$	
	D_{5d}	$E, 2C_5, 2C_5^2, 5C_2, i, 2S_{10}^3, 2S_{10}, 5\sigma_d$	
	D_{6d}	$E, 2S_{12}, 2C_6, 2S_4, 2C_3, 2S_{12}^5, C_2, 6C'_2, 6C_d$	
S_n 群	S_4	E, S_4, C_2, S_4^3	四方
	S_6	$E, C_3, C_3^2, i, S_6^5, , S_6$	三角
	S_8	$E, S_8, C_4, S_8^3, C_2, S_8^5, C_4^3, S_8^7$	
方立体群	T	$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2$	立方
	T_h	$E, 4C_3, 4C_3^2, 3C_2, i, 4S_6, 4S_6^5, 3\sigma_h$	立方
	T_d	$E, 8C_3, 3C_2, 6S_4, 6\sigma_d$	立方
	O	$E, 6C_4, 3C_2(=C_4^2), 8C_3, 6C_2$	立方
	O_h	$E, 8C_3, 6C_2, 6C_4, 3C_2(=C_4^2), i, 6S_4, 8S_6, 3\sigma_h, 6\sigma_d$	立方
线性分子群	$C_{\infty v}$	$E, 2C_\infty^\phi, \cdots\cdots, \infty\sigma_v$	
	$D_{\infty h}$	$E, 2C_\infty^\phi, \cdots\cdots, \infty\sigma_v, i, 2S_\infty^\phi, \cdots\cdots, \infty C_2$	
二十面体群	I(注)	$E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2$	

类　型	点　群	群　元	晶系
	I_h	$E, 12C_5, 12C_5^2, 20C_3, 15C_2, i, 12S_{10}, 12S_{10}^3, 20S_6, 15\sigma$	

注：注意不要把二十面体的 I 群与反轴 I_n 群混淆了.

1.2.3　分子和晶体所属点群的判别方法

由于分子所属点群已包括了晶体的 32 种点群，故下面讨论的判别分子所属点群的方法，同样适 用于判断晶体所属的点群.

根据各点群具有的对称元素系的主要特点，可以逐步地把它们区别开来，以实现分子和晶体所属点群的判别. 表 1-4 列出了这样一种通过逐步查找是否具有某关键对称元素以确定任意分子和晶体所属点群的方法.

此表所根据的原理是：

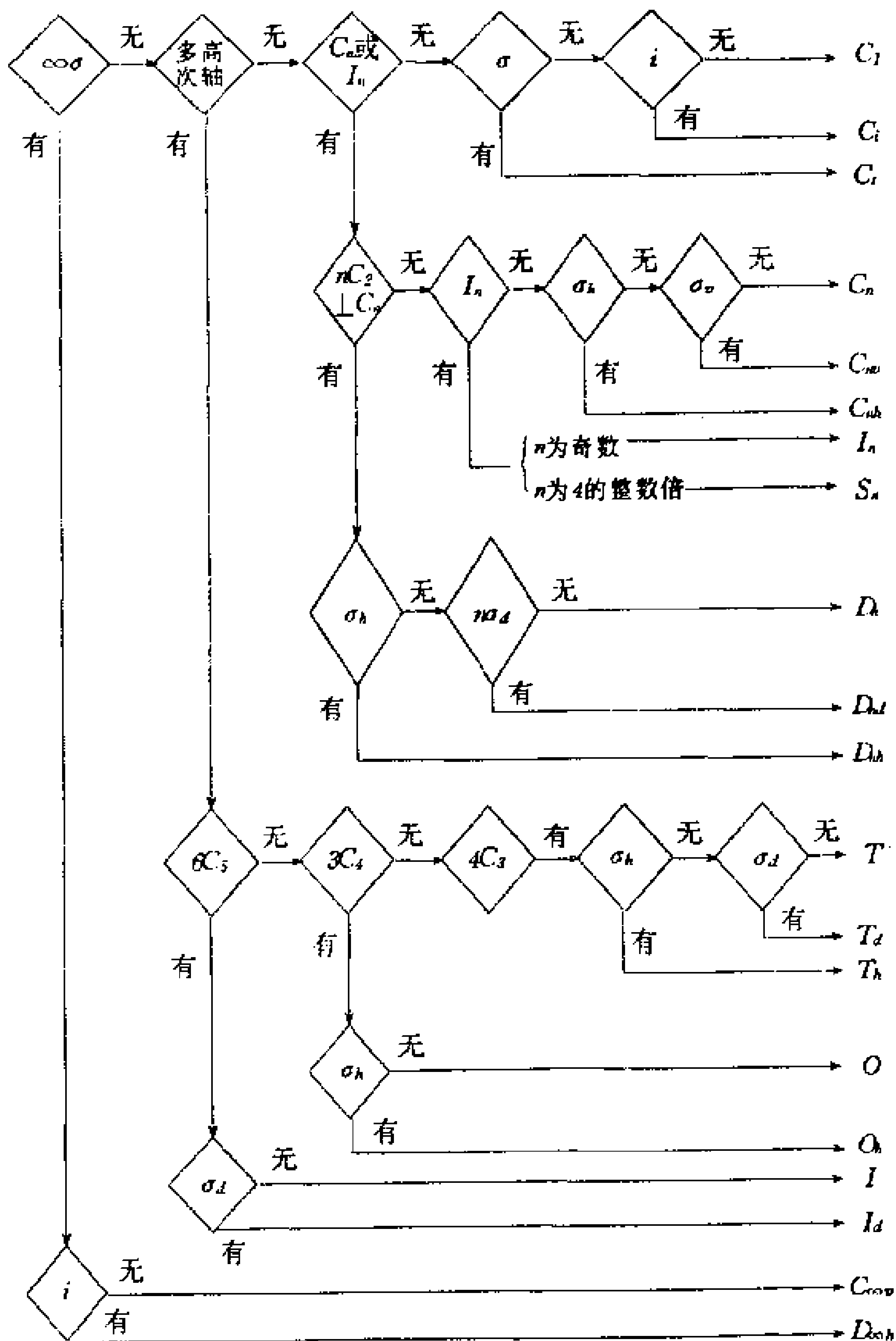
1. 确定分子是否线性分子，线性分子具有无限多个对称面，每一个包含分子轴的平面都是对称面.

2. 确定分子是否属于具有高对称性的点群，具有正多面体形的分子均属此类. 正多面体是指由大小相等的正多边形的面围成的多面体，共有五种. 它们的共同特点是具有多个高次轴 $C_n(n>2)$. 再细分为具有 6 个 C_5 轴的二十面体群(Icosahedral Group) I 和 I_h，它包括正五角十二面体和正三角二十面体；还有具有三个互相垂直排列的 C_4 轴的八面体群 O 和 O_h，它包括正八面体和正立方体；以及四面体群 T，T_d 和 T_h，它们具有正四面体构型.

3. 检查是否具有转轴. 若有，选出主轴 C_n. 进一步检查是否存在几个与 C_n 轴垂直的 C_2 轴，若存在，分子就属于 D_n，D_{nh} 和 D_{nd} 群之一. 若不存在这样一组 C_2 轴，则检查是否存在一个(也只一个)反轴 I_n，有者为 I_n 和 S_n 群之一，无者为 C_n，C_{nv} 和 C_{nh} 群中的一个.

4. 若找不到任何转轴和反轴，则是无轴群. 其中有反映面(即对称面)的为 C_s 群，有反演中心的是 C_i 群，完全不存在对称元素的是 C_1 群.

表1－4　分子和晶体所属点群的判别方法



第二种确定任意分子和晶体所属点群的方法是基于不同点群

所具有的各类操作数目不同而可将它们区分开来．据此可用如下七个指标来表示每个点群的特征：主轴的最高级次 MOA，总的对称操作数 NOP；总的正当转动操作数 NPR；总的非正当转动操作数 NIM；反演操作数 NIN（只有 1，0 两个值）；总的反映面数 NRF 和总的旋转反映操作数 NSR．例如：

(1) C_n 群：群元为 $\{E, C_n, C_n^2, C_n^3, \cdots\cdots, C_n^{n-1}\}$

有 MOA $= n$，NOP $= n$，NPR $= n$，其余为零．

(2) C_{nv} 群：有 $2n$ 个元素，为 $\{E, C_n, C_n^2 \cdots\cdots C_n^{n-1}, \sigma_v^{(1)}, \sigma_v^{(2)} \cdots \sigma_v^{(n)}\}$，

有 MOA $= n$，NOP $= 2n$，NPR $= n$，NIM $= n$，NIN $= 0$，NRF $= n$，NSR $= 0$．

其余的群也可依此类推．因此，只要确定了分子或晶体的全部对称操作元素，求出上述七个指标的值，就可确定该分子或晶体所属点群．

程序 1-2　晶体和分子的对称性及点群的确定

一、程序名：PTGROP

二、功能

输入晶胞（或分子）中各原子的坐标，确定晶体（分子）所具有的对称操作和所属点群．本程序可以判定表 1-3 中除线性分子群 $C_{\infty v}$ 和 $D_{\infty h}$ 以外的 46 种点群．

三、原理

1．输入晶胞（或分子）中各原子的坐标和元素符号．为了讨论

对称性，首先把晶胞(分子)的中心移到坐标原点，也就是将晶胞(分子)的重心取作坐标原点.

2. 将所有原子分成等价原子组. 属于同一组的原子必须属于同一种化学元素(保证该组原子的化学性质全同)，并可为该晶胞(分子)具有的所有对称操作互换(保证该组原子的周围环境也全同). 按将对称性等价的原子放在一起的原则，将原子重新排序.

3. 确定晶胞(分子)的取向(即以最高次轴作为主轴)，找出晶胞(分子)的对称操作. 其方法是用旋转、反演、反映和旋转反映操作的变换矩阵(1 − 31)、(1 − 33)、(1 − 35)和(1 − 37)式，对等价原子组的原子进行对称操作，若操作后，每个原子的新位置能与另一等价原子的原位置相同，则此操作是一个保持该晶胞(分子)不变的对称操作.

4. 根据群的封闭性，将上面已找出的对称操作元素作 $AB = C$ 的群乘，并检查由此得到的操作是否为一新操作，以此将遗漏了的对称操作一一找出.

5. 找出全部对称操作元素后，算出各类对称操作的数目，按 1.2.3 叙述的第二种方法，确定晶体(分子)所属的点群，以熊夫利(Schenflies)符号表示出来.

四、流程图 1 − 2

五、变量说明

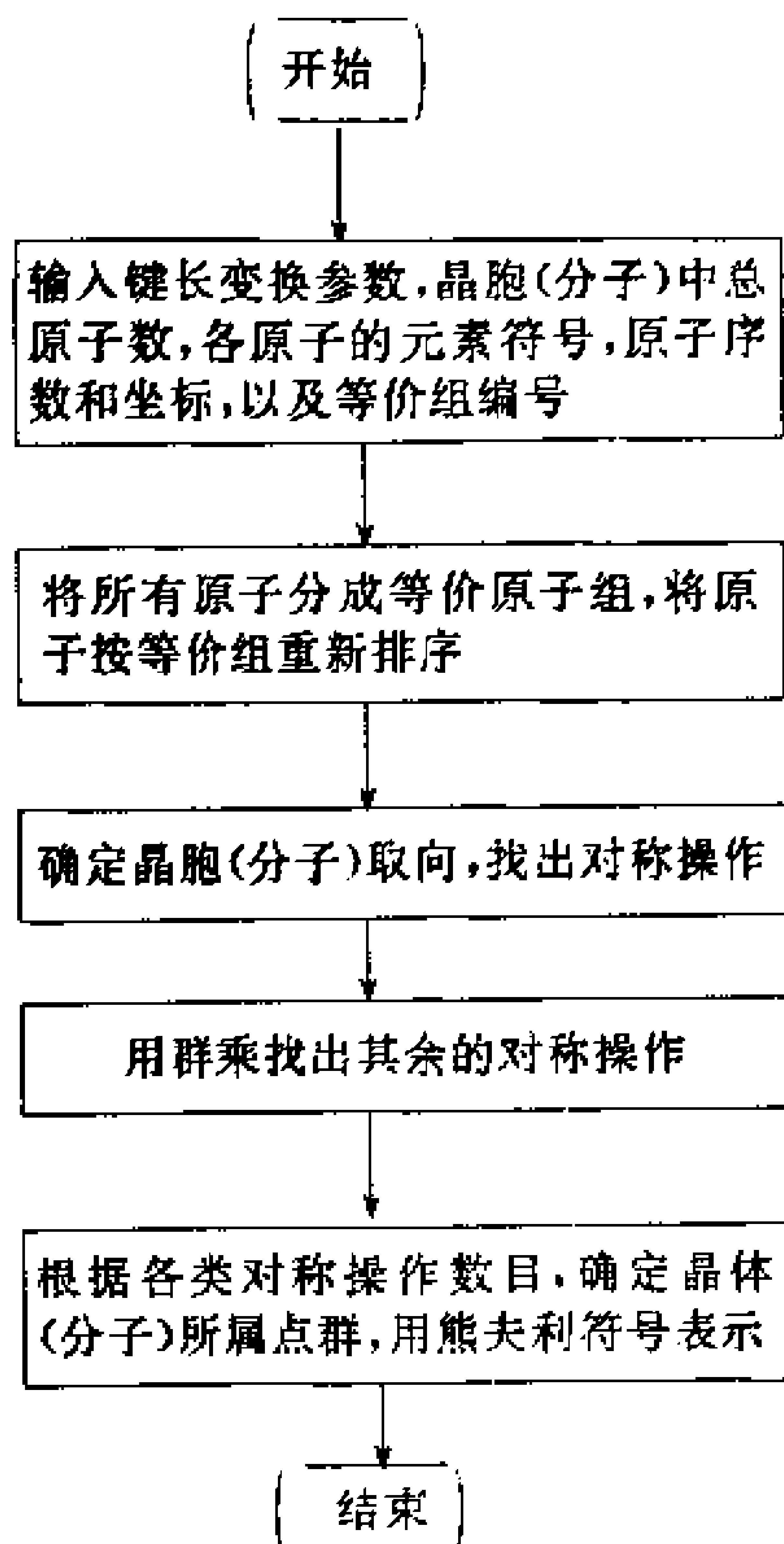
* 为输入变量；+ 为输出变量.

INFMAT*：文字信息. 字符型变量.

BOND*：键长变换参数. = 1(键长用 Bohr 表示)；= 1.8897626(键长用 Å 表示).

NA，NAT*：分别是晶胞(分子)中原子的编号和原子总数.

NSYMBL(NA)*：NA = 1，NAT. 第 NA 个原子的化学元素符号.



流程图1—2

字符型变量.

NZ(NA)*：NA＝1，NAT. 第 NA 个原子的原子序数.

XV(NA)*，YV(NA)*，ZV(NA)*：NA＝1，NAT. 第 NA 个原子的 x,y,z 坐标，单位为 Bohr 或 Å，决定于 BOND 的取值.

NEQ(NA)*：NA＝1，NAT. 第 NA 个原子所属等价组的编号. 输入时一般全取 0.

ANGLE⁺：旋转角，单位是弧度.

ROTAX(I)⁺：旋转轴矢量. I＝1，2，3 分别对应于 ox,oy,oz 三个

分量.

ALPHA⁺,BETA⁺,GAMMA⁺:分别是欧拉角 α,β 和 γ,单位:弧度.

RMAT(I,J)⁺ 或 RMT(I,J):I 和 J 皆取 1,2,3. 对称操作的旋转矩阵.

NDA,NDAT:分别是等价原子组的编号和等价原子组总数.

NEQS(NDA),或 KTAU(NDA):NDA = 1,NDAT. 第 NDA 个等价原子组所含原子数目.

MAJCN⁺:主轴的最高级次 MOA.

NOPERS⁺:总的对称操作数目 NOP.

NPROPR⁺:总的正当转动操作数 NPR.

NIMPRP⁺:总的非正当转动操作数 NIM.

NINVER⁺:反演操作数 NIN(只取 0 或 1).

NREFLS⁺:反映面总数 NRF.

NSROTS⁺:旋转反演操作总数 NSR.

LBLD⁺:对称操作的符号. C_n,S_n,I,REFL 分别表示正当转动、非正当转动、反演和反映面. 字符型变量.

ISYM⁺:点群的熊夫利符号. 字符型变量.

六、子程序说明

1. SETEQS

将晶胞(分子)中心移到坐标原点,划分等价原子组,将原子按等价组重新排序.

2. SYMOPS

取最高次轴作为晶胞(分子)的主轴. 找出保持晶胞(分子)不变的对称操作. 其中调用了子程序 EULER,ADDOP,PERMUT 和 MOLROT.

3. CLOSUR

将 SYMOPS 给出的对称操作,进行群乘(即变换矩阵相乘),

找出漏掉的对称操作. 其中调用了子程序 EULER,ADDOP,PERMUT,OPORDR 和 NOPLBL.

4. SCHOEN

根据各类对称操作的数目,给出该晶体(分子)所属点群.

5. EULER

将绕给定旋转轴旋转给定角度的操作,用一组欧拉(Euler)角 α,β,γ 表示,并计算该操作的变换矩阵.

6. ADDOP 和 PERMUT

ADDOP 调用 PERMUT. 判定一个操作是否为保持晶胞(分子)位形不变的对称操作,并统计各类对称操作的数目.

7. MOLROT

已知初、终转轴,计算从初始转轴转到终了转轴的转角,并计算旋转矩阵.

8. OPORDR

将各种正当转动和非正当转动的操作,按规定的次序重排.

9. NOPLBL

根据各对称操作的旋转角的大小,以及是否正当转动,将所具有的对称操作分别赋予正当转动、非正当转动、反演和反映面的符号 C_n,S_n,I 和 REFL.

七、计算实例

已知立方硫化锌(ZnS)晶体具有闪锌矿结构,晶胞参数 $a_0=5.41$ Å,18 个原子构成一个晶胞,其中 Zn 原子占据以(0,0,0)为代表的八个顶角位置和以 $\left(0,\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$,$\left(\frac{1}{2},0,\frac{1}{2}\right)$,$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$ 为代表的六个面心位置,S 原子则占据 $\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}\right)$,$\left(\frac{1}{4},\frac{3}{4},\frac{3}{4}\right)$,$\left(\frac{3}{4},\frac{1}{4},\frac{3}{4}\right)$ 和 $\left(\frac{3}{4},\frac{3}{4},\frac{1}{4}\right)$ 四根体对角线的 $\frac{1}{4}$ 处的位置,由此构成输入数据. 用本程序计算立方 ZnS 晶体的所有对称操作并确定所

属点群. 运算后，程序输出的点群为 T_d.

本程序运行时，采用预先制备的如PTGROP·DAT的数据文件，作为输入文件，数据以自由格式读入(原子坐标 x,y,z 要用双精度)，运行所得结果除在屏幕上显示外，还生成一个如OUT的输出文件贮存结果备查.

运行指令：PTGROP PTGROP·DAT OUT

八、输入文件：PTGROP·DAT(以计算硫化锌晶体对称性为例).

```
'* * THE POINT GROUP OF CUBIC ZnS * * '[INFMAT
 18   1.8897626                         [NAT, BOND
'Zn'  30   0.00000 0.00000 0.00000 0 [a(0,0,0)
'Zn'  30   5.41000 0.00000 0.00000 0 [a(1,0,0)
'Zn'  30   0.00000 5.41000 0.00000 0 [a(0,1,0)
'Zn'  30   0.00000 0.00000 5.41000 0 [a(0,0,1)
'Zn'  30   5.41000 5.41000 0.00000 0 [a(1,1,0)
'Zn'  30   0.00000 5.41000 5.41000 0 [a(0,1,1)
'Zn'  30   5.41000 0.00000 5.41000 0 [a(1,0,1)
'Zn'  30   5.41000 5.41000 5.41000 0 [a(1,1,1)
'Zn'  30   2.70500 2.70500 0.00000 0 [a(1/2,1/2,0)
'Zn'  30   0.00000 2.70500 2.70500 0 [a(0,1/2,1/2)
'Zn'  30   2.70500 0.00000 2.70500 0 [a(1/2,0,1/2)
'Zn'  30   2.70500 2.70500 5.41000 0 [a(1/2,1/2,1)
'Zn'  30   5.41000 2.70500 2.70500 0 [a(1,1/2,1/2)
'Zn'  30   2.70500 5.41000 2.70500 0 [a(1/2,1,1/2)
' S'  16   1.35250 1.35250 1.35250 0 [a(1/4,1/4,1/4)
' S'  16   4.05750 4.05750 1.35250 0 [a(3/4,3/4,1/4)
' S'  16   1.35250 4.05750 4.05750 0 [a(1/4,3/4,3/4)
' S'  16   4.05750 1.35250 4.05750 0 [a(3/4,1/4,3/4)
```

九、源程序:PTGROP · FOR

```
   PROGRAM PTGROP
  IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
  INTEGER * 4 NZ,NEQ
  CHARACTER * 4 ISYM,NSYMBL,INFMAT * 80
  COMMON /APARM/XV(30),YV(30),ZV(30),Z(30),NZ(30)
 /            ,NSYMBL(30),NEQ(30),KTAU(16),NATAU(16,16)
  COMMON/COORDS/S(3,30)
  COMMON/DIMENS/NAT,NDAT
  COMMON/LOGICL/IPRT
  COMMON/MAXDIM/NATMX,NDATMX,NEQSMX,
 /              NPRMX,NOPMX,NIMP1
  OPEN(5,FILE='  ',STATUS='OLD')
  OPEN(6,FILE='  ',STATUS='NEW')
  NATMX=30
  NDATMX=16
  NEQSMX=16
  NPRMX=60
  NOPMX=2 * NPRMX
  NIMP1=NPRMX+1
  READ (5, * ) INFMAT
  WRITE ( * , * ) INFMAT
  WRITE (6, * ) INFMAT
  WRITE ( * ,60)
  WRITE (6,60)
  READ (5, * ) NAT,BOND
  WRITE( * ,70) NAT,BOND
  WRITE(6,70) NAT,BOND
  IF (NAT.GT.NATMX) GO TO 50
  WRITE ( * ,80)
  WRITE (6,80)
  WRITE ( * ,90)
  WRITE (6,90)
  DO 10 NA=1,NAT
  READ (5, * )NSYMBL(NA),NZ(NA),XV(NA),
 /              YV(NA),ZV(NA),NEQ(NA)
```

```
      Z(NA)=DBLE(NZ(NA))
      WRITE( * ,100)NA,NSYMBL(NA),NZ(NA),
     /     XV(NA),YV(NA),ZV(NA),NEQ(NA)
      WRITE(6,100)NA,NSYMBL(NA),NZ(NA),
     /     XV(NA),YV(NA),ZV(NA),NEQ(NA)
10    CONTINUE
      IF(BOND.EQ.1.E0) GO TO 40
      WRITE( * ,20)
      WRITE(6,20)
20    FORMAT(/' INPUT ATOMIC COORDINATES ARE IN A',
     /'NGSTROM. NOW CONVERT THEM TO ATOMIC UNITS:'/)
      WRITE ( * ,110)
      WRITE (6,110)
      WRITE ( * ,90)
      WRITE (6,90)
      DO 30 NA=1,NAT
      XV(NA)=XV(NA) * BOND
      YV(NA)=YV(NA) * BOND
      ZV(NA)=ZV(NA) * BOND
      WRITE( * ,100)NA,NSYMBL(NA),NZ(NA),
     /     XV(NA),YV(NA),ZV(NA),NEQ(NA)
30    WRITE(6,100)NA,NSYMBL(NA),NZ(NA),
     /     XV(NA),YV(NA),ZV(NA),NEQ(NA)
40    CONTINUE
      CALL SETEQS
      CALL SYMOPS
      CALL CLOSUR
      CALL SCHOEN(ISYM)
      WRITE ( * ,120)ISYM
      WRITE (6,120)ISYM
      STOP
      WRITE ( * ,130) NATMX,NAT
50    WRITE (6,130) NATMX,NAT
      STOP
60    FORMAT(/14X,'* * * * * * INPUT DATA * * * * * *'/)
70    FORMAT(14X,'TOTAL NUMBER OF ATOMS =',I2,'.'
     / /14X,'BOND LENGTH FACTOR =',F10.7,'.',/)
80    FORMAT (/14X,'ORIGINAL ATOMIC COORDINATES:')
```

```
90    FORMAT (/' NO.OF',3X,'CHEMIC',3X,'ATOMIC',
     /        6X,'X',8X,'Y',9X,'Z',4X,'EQUIV',/,
     /        ' ATOMS',3X,'SYMBOL',3X,'NUMBER')
100   FORMAT (2X,I2,5X,A6,I7,3F10.4,3X,I2)
110   FORMAT (/14X,'PERMUTED ATOMIC COORDINATES:')
120   FORMAT(4X,'++++++ THIS POINT GROUP',
     /        ' IS ',A4,' ++++++')
130   FORMAT (//' ERROR STOP: MAX NO. OF '
     / ,'ATOMS ALLOWED IS',I4,', BUT THIS'
     / ,' MOLECULE HAS',I4,': REDIMENSION')
      END
        SUBROUTINE SETEQS
      IMPLICIT REAL * 8(A-H,O-Z)
      INTEGER * 4 NZ,NEQ
      CHARACTER * 4 NSYMBL,NSYMBP
      LOGICAL EQUIV,FOUND,MATCH
      DIMENSION NZP(30),NSYMBP(30),NL(30)
      DIMENSION FOUND(30),NBRZ(30,30),
     /              DNBR(30,30),NEQT(30)
      COMMON/APARM/XV(30),YV(30),ZV(30),Z(30),NZ(30)
     /     ,NSYMBL(30),NEQ(30),KTAU(16),NATAU(16,16)
      COMMON/COORDS/S(3,30)
      COMMON/DIMENS/NAT,NDAT
      COMMON/LOGICL/IPRT
      COMMON/MAXDIM/NATMX,NDATMX,NEQSMX,
     /       NPRMX,NOPMX,NIMP1
      DATA ZERO,THR/0.0D0,0.001D0/
      XO=ZERO
      YO=ZERO
      ZO=ZERO
      WT=ZERO
      NASTRT=1
      DO 10 NA=NASTRT,NAT
      XO=XO+Z(NA) * XV(NA)
      YO=YO+Z(NA) * YV(NA)
      ZO=ZO+Z(NA) * ZV(NA)
      WT=WT+Z(NA)
10    CONTINUE
```

```
      XO=XO/WT
      YO=YO/WT
      ZO=ZO/WT
      IF (DABS(XO).LT.THR) XO=ZERO
      IF (DABS(YO).LT.THR) YO=ZERO
      IF (DABS(ZO).LT.THR) ZO=ZERO
      DO 20 NA=1,NAT
      XV(NA)=XV(NA)-XO
      YV(NA)=YV(NA)-YO
      ZV(NA)=ZV(NA)-ZO
      IF (DABS(XV(NA)).LT.THR) XV(NA)=ZERO
      IF (DABS(YV(NA)).LT.THR) YV(NA)=ZERO
      IF (DABS(ZV(NA)).LT.THR) ZV(NA)=ZERO
20    CONTINUE
      NEQT(1)=0
      DO 40 NA1=NASTRT,NAT
      NABOR=0
      NEQT(NA1)=0
      DO 30 NA2=NASTRT,NAT
      IF (NA1.EQ.NA2) GO TO 30
      NABOR=NABOR+1
      NBRZ(NABOR,NA1)=NZ(NA2)
      RAB=DSQRT((XV(NA1)-XV(NA2))**2+(YV(NA1)
     /      -YV(NA2))**2+(ZV(NA1)-ZV(NA2))**2)
      DNBR(NABOR,NA1)=RAB
30    CONTINUE
40    CONTINUE
      NABORS=NAT-1
      DO 90 NA1=NASTRT,NAT
      NA1P1=NA1+1
      IF (NA1P1.GT.NAT) GO TO 90
      DO 80 NA2=NA1P1,NAT
      IF (NZ(NA1).NE.NZ(NA2)) GO TO 80
      IF (NEQT(NA2).NE.0)       GO TO 80
      DO 50 NABOR=1,NABORS
50    FOUND(NABOR)=.FALSE.
      EQUIV=.TRUE.
      DO 70 NABOR1=1,NABORS
```

```
      NZT= NBRZ(NABOR1,NA1)
      RABT=DNBR(NABOR1,NA1)
      MATCH=.FALSE.
      DO 60 NABOR2=1,NABORS
      IF(FOUND(NABOR2))              GOTO 60
      IF(NBRZ(NABOR2,NA2).NE.NZT)GOTO 60
      IF(DABS(DNBR(NABOR2,NA2)-RABT).
     /  GT.THR)                      GOTO 60
      FOUND(NABOR2)=.TRUE.
      MATCH=.TRUE.
      GO TO 65
60    CONTINUE
65    IF (MATCH) GO TO 70
      EQUIV=.FALSE.
      GO TO 75
70    CONTINUE
75    IF (EQUIV) NEQT(NA2)=NA1
80    CONTINUE
90    CONTINUE
      WRITE ( * ,620)
      WRITE (6,620)
      WRITE ( * ,500)
      WRITE (6,500)
      EQUIV=.TRUE.
      DO 100 NA=1,NAT
      IF (NEQT(NA).NE.NEQ(NA)) EQUIV=.FALSE.
      NEQ(NA)=NEQT(NA)
100   CONTINUE
      IF (EQUIV)         WRITE ( * ,520)
      IF (EQUIV)         WRITE (6,520)
      IF (.NOT.EQUIV)    WRITE ( * ,540)
      IF (.NOT.EQUIV)    WRITE (6,540)
      NDA=0
      DO 130 NA=1,NAT
      IF (NEQ(NA).GT.0) GO TO 130
      NDA=NDA+1
      NEQ(NA)=NA
      NL(NDA)=NA
```

```
      DO 120 NA2=1,NAT
      IF (NEQ(NA2).EQ.NA) NEQ(NA2)=NDA
120   CONTINUE
      NL(NDA)=NDA
130   CONTINUE
      NDAT=NDA
      IF (NDAT.GT.NDATMX) GO TO 240
      DO 200 NDA=1,NDAT
      NEQS=0
      DO 190 NA=1,NAT
      IF (NEQ(NA).NE.NL(NDA)) GO TO 190
      NEQS=NEQS+1
      IF (NEQS.GT.NEQSMX) GO TO 250
      NATAU(NEQS,NDA)=NA
190   CONTINUE
      KTAU(NDA)=NEQS
200   CONTINUE
      NASHUF=0
      DO 220 NDA=1,NDAT
      NEQS=KTAU(NDA)
      DO 210 NE=1,NEQS
      NA=NATAU(NE,NDA)
      NASHUF=NASHUF+1
      S(1,NASHUF)=XV(NA)
      S(2,NASHUF)=YV(NA)
      S(3,NASHUF)=ZV(NA)
      NEQT(NASHUF)=NEQ(NA)
      NZP(NASHUF)=NZ(NA)
      NSYMBP(NASHUF)=NSYMBL(NA)
210   CONTINUE
220   CONTINUE
      WRITE (*,630)
      WRITE (6,630)
      DO 270 NA=1,NAT
      NEQ(NA)=NEQT(NA)
      NZ(NA)=NZP(NA)
      NSYMBL(NA)=NSYMBP(NA)
      WRITE (*,650) NA,NSYMBL(NA),NZ(NA),
```

```
     /        S(1,NA),S(2,NA),S(3,NA),NEQ(NA)
      WRITE (6,650) NA,NSYMBL(NA),NZ(NA),
     /        S(1,NA),S(2,NA),S(3,NA),NEQ(NA)
270   CONTINUE
      WRITE ( * ,660)
      RETURN
240   WRITE ( * ,560) NDATMX,NDAT
      WRITE (6,560) NDATMX,NDAT
      STOP
250   WRITE ( * ,570) NEQSMX
      WRITE (6,570) NEQSMX
      STOP
500   FORMAT (//1X,'CALCULATED ATOMIC SYMM-',
     /  'EQUIVALENCES BASED ON INTERATOMIC ',
     /  'DISTANCE MATRIX:'//)
520   FORMAT(1X,'CALCULATED SYMMETRY EQUIVALENCES'
     /  ,' ARE IN AGREEMENT',' WITH INPUT ONES.'/)
540   FORMAT(' CALCULATED SYMM-EQUIVALENCES ARE '
     / ,'NOT IN AGREEMENT WITH INPUT ONES. '/' SO'
     / ,' CALCULATED EQUIVALENCES WILL BE USED ',
     / 'INSTEAD OF THE INPUT ONES.'/)
560   FORMAT (//' ERROR STOP: MAX # OF UNIQUE ATS',
     /  ' ALLOWED IS',I4,/,' BUT THIS MOLECULE ',
     /  'REQUIRES',I4,' : REDIMENSION')
570   FORMAT (//' ERROR STOP: MAX KTAU ALLOWED IS'
     /  ,I4,' BUT THIS MOLECULE REQUIRES'/
     /  ' MORE EQ ATS PER NDA: REDIMENSION')
620   FORMAT(//14X,'* * * * * *OUTPUT DATA* * * * * *')
630   FORMAT(/14X,'PERMUTED ATOMIC COORDINATES:'//
     /  ' NO. OF',3X,'CHEMIC',3X,'ATOMIC',6X,'X',8X
     /  ,'Y',9X,'Z',4X,'EQUIV',/,1X,'ATOMS',3X,
     /  'SYMBOL',3X,'NUMBER')
650   FORMAT (2X,I2,6X,A6,I6,3F10.4,3X,I2)
660   FORMAT (//' TAKE MUCH TIME, WAIT PLEASE! '//)
      END
        SUBROUTINE ADDOP(ANGLE,ROTAX,INV,
     /                        AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
```

```
      INTEGER * 4 NZ,NEQ
      CHARACTER * 4 NSYMBL
      LOGICAL ADDED,INV,INVRNT
      DIMENSION ROTAX(3),RMT(3,3)
      COMMON/APARM/XV(30),YV(30),ZV(30),
     /  Z(30),NZ(30),NSYMBL(30),NEQ(30),
     /  KTAU(16),NATAU(16,16)
      COMMON/COORDS/S(3,30)
      COMMON/DIMENS/NAT,NDAT
      COMMON/MAXDIM/NATMX,NDATMX,NEQSMX,
     /                     NPRMX,NOPMX,NIMP1
      COMMON/OPERNS/RANGS(120),RAXES(3,120),
     /      ALPHA(120),BETA(120),GAMMA(120),
     /      RMATS(3,3,120)
      COMMON/SYMDIM/NOPERS,NPROPR,NIMPRP,MAJOP,
     /  MAJAXN,MAJCN,MAJAX,MAJPL,MINAX,NINVER,
     /  NREFLS,NSIGMH,ISIGMH,NSROTS
      DATA ZERO,THR,ONE,PI/0.0D0,0.001D0,
     /         1.0D0,3.14159265358979D0/
      ADDED=.FALSE.
      IF (INV) GO TO 10
      NEWOP=NPROPR+1
      IF (NEWOP.GT.NPRMX) GO TO 80
      GO TO 20
10    NEWOP=NPRMX+NIMPRP+1
      IF (NEWOP.GT.NOPMX) GO TO 80
20    NA=1
      DO 30 NDA=1,NDAT
      NEQS=KTAU(NDA)
      CALL PERMUT(NEQS,S(1,NA),RMT,INVRNT)
      IF (.NOT.INVRNT)       RETURN
      NA=NA+NEQS
30    CONTINUE
      IF (.NOT.INV) NUMCHK=NPROPR
      IF (INV)          NUMCHK=NIMPRP
      IF (NUMCHK.EQ.0) GO TO 50
      IF (.NOT.INV) NFRST=1
      IF (INV)          NFRST=NIMP1
```

```
      NLAST=NFRST+NUMCHK-1
      DO 40 NOP=NFRST,NLAST
      IF(DABS(ANGLE-RANGS(NOP)).GT.THR) GOTO 40
      SQDOT= DSQRT(DABS( ROTAX(1) * RAXES(1,NOP)+
     /ROTAX(2) * RAXES(2,NOP)+ROTAX(3) * RAXES(3,NOP)))
      IF (DABS(SQDOT-ONE).GT.THR) GO TO 40
      RETURN
40    CONTINUE
50    ADDED=.TRUE.
      NOPERS=NOPERS+1
      IF (.NOT.INV) NPROPR=NPROPR+1
      IF (.NOT.INV) GO TO 60
      NIMPRP=NIMPRP+1
      IF (ANGLE.EQ.ZERO) NINVER=NINVER+1
      IF (ANGLE.EQ.PI) NREFLS=NREFLS+1
      IF (ANGLE.NE.ZERO.AND.ANGLE.NE.PI)
     /                      NSROTS=NSROTS+1
60    CONTINUE
      RANGS(NEWOP)=ANGLE
      ALPHA(NEWOP)=AL
      BETA (NEWOP)=BE
      GAMMA(NEWOP)=GA
      DO 70 I=1,3
      RAXES(I,NEWOP)=ROTAX(I)
      DO 70 J=1,3
      RMATS(I,J,NEWOP)=RMT(I,J)
70    CONTINUE
      RETURN
80    WRITE ( * ,500) NPRMX
      WRITE (6,500) NPRMX
      STOP
500   FORMAT(//' ERROR STOP: MAX NUMBER OF PROPER'
     / ,' OR IMPROP SYMMETRY-OPRATIONS '/'ALLOWED'
     / ,' IS',I4,' : DIMENSION EXCEEDED IN ADDOP')
      END
          SUBROUTINE EULER(ANGLE,ROTAX,INV,
     /                    ALPHA,BETA,GAMMA,RMAT)
      IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
```

```
      LOGICAL INV
      DIMENSION RMAT(3,3),ROTAX(3)
      DATA ZERO,THR,ONE,PI,TWOPI/0.0D0,0.001D0,1.D0
     /      ,3.14159265358979D0,6.28318530717958D0/
      A=ZERO
      B=ZERO
      T=ZERO
      X=ROTAX(1)
      Y=ROTAX(2)
      Z=ROTAX(3)
      RAX=DSQRT(X*X+Y*Y+Z*Z)
      IF (RAX.LT.THR) GO TO 80
      X=X/RAX
      Y=Y/RAX
      Z=Z/RAX
      IF (DABS(X).LT.THR) X=ZERO
      IF (DABS(Y).LT.THR) Y=ZERO
      IF (DABS(Z).LT.THR) Z=ZERO
      NMOD=ANGLE/TWOPI
      ANGLE=ANGLE-DBLE(NMOD)*TWOPI
      IF (ANGLE.GT. PI) ANGLE=-(TWOPI-ANGLE)
      IF (ANGLE.LT. -PI) ANGLE= TWOPI+ANGLE
      IF(Z.GT.ZERO)   GO TO 10
      IF(Z.EQ.ZERO.AND.Y.GT.ZERO) GO TO 10
      IF(Z.EQ.ZERO.AND.Y.EQ.ZERO.AND.
     /    X.GT.ZERO) GO TO 10
      X=-X
      Y=-Y
      Z=-Z
      ANGLE=-ANGLE
 10   IF(DABS(DABS(ANGLE)-PI).LT.THR) ANGLE=PI
      IF(DABS(ANGLE).LT.THR)            ANGLE=ZERO
      XYPROJ=DSQRT(X*X+Y*Y)
      ROTAX(1)=X
      ROTAX(2)=Y
      ROTAX(3)=Z
      IF (XYPROJ.EQ.ZERO) GO TO 30
      IF (Y.EQ.ZERO.AND.X.LT.ZERO) A=PI
```

```
      IF (Y.EQ.ZERO)       GO TO 20
      A=-DATAN2(-Y,X)
20    CONTINUE
      B=DATAN2(XYPROJ,Z)
30    CONTINUE
      T=ANGLE
      SA=DSIN(A)
      CA=DCOS(A)
      SB=DSIN(B)
      CB=DCOS(B)
      ST=DSIN(T)
      CT=DCOS(T)
      BETA=DACOS(ONE-(ONE-CT)*SB*SB)
      IF (BETA.LT.THR)       GO TO 40
      IF ((PI-BETA).LT.THR) GO TO 50
      XN1=SA*CB*(ONE-CT)
      XN2=CA*ST
      XD1=CA*CB*(ONE-CT)
      XD2=SA*ST
      ALPHA= DATAN2((XN1-XN2),(XD1+XD2))
      GAMMA= DATAN2((XN1+XN2),(XD2-XD1))
      GO TO 60
40    ALPHA=ZERO
      BETA =ZERO
      GAMMA=ANGLE
      GO TO 60
50    ALPHA=-DATAN2(X,Y)
      BETA =PI
      GAMMA=-ALPHA
60    SINA=DSIN(ALPHA)
      COSA=DCOS(ALPHA)
      SINB=DSIN(BETA)
      COSB=DCOS(BETA)
      SING=DSIN(GAMMA)
      COSG=DCOS(GAMMA)
      RMAT(1,1)= COSA*COSB*COSG-SINA*SING
      RMAT(1,2)= SINA*COSB*COSG +COSA*SING
      RMAT(1,3)=                -SINB*COSG
```

```
      RMAT(2,1)=-COSA * COSB * SING-SINA * COSG
      RMAT(2,2)=-SINA * COSB * SING+COSA * COSG
      RMAT(2,3)=                SINB * SING
      RMAT(3,1)=                COSA * SINB
      RMAT(3,2)=                SINA * SINB
      RMAT(3,3)=                   COSB
      IF (.NOT.INV) RETURN
      DO 70 I=1,3
      DO 70 J=1,3
70    RMAT(I,J)= -RMAT(I,J)
      RETURN
80    WRITE (* ,500)
      WRITE (6,500)
      STOP
500   FORMAT (//' ERROR STOP: EULER ANGLE'
     / ,' ROUTINE WAS CALLED WITHOUT SPE',
     /'CIFICATION'/'OF THE ROTATION AXIS')
      END
         SUBROUTINE PERMUT(NEQS,S,RMAT,INVRNT)
      IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
      LOGICAL INVRNT,MATCH
      DIMENSION T(3),RMAT(3,3),S(3,30),MATCH(16)
      DATA ZERO,THR/0.0D0,0.001D0/
      INVRNT=.TRUE.
      DO 10 NA=1,NEQS
10    MATCH(NA)=.FALSE.
      DO 50 NA1=1,NEQS
      DO 20 I=1,3
      T(I)=ZERO
      DO 20 J=1,3
20    T(I)=T(I)+RMAT(I,J) * S(J,NA1)
      DO 30 NA2=1,NEQS
      IF (MATCH(NA2)) GO TO 30
      XD=T(1)-S(1,NA2)
      YD=T(2)-S(2,NA2)
      ZD=T(3)-S(3,NA2)
      RAB=DSQRT(XD * XD+YD * YD+ZD * ZD)
      IF (RAB.LT.THR) GO TO 40
```

```
30     CONTINUE
       INVRNT=.FALSE.
       RETURN
40     MATCH(NA2)=.TRUE.
50     CONTINUE
       RETURN
       END
           SUBROUTINE SYMOPS
       IMPLICIT REAL*8(A-H,O-Z)
       CHARACTER*4 NSYMBL
       INTEGER*4 NZ,NEQ
       LOGICAL ADDED,INV,ORIGIN,ROTATD
       DIMENSION DIF1(3),DIF2(3),RMT(3,3),AXES(3,3)
       DIMENSION TAX(3,400),T(3),ORIGIN(30)
       COMMON/APARM/XV(30),YV(30),ZV(30),Z(30),NZ(30)
      /       ,NSYMBL(30),NEQ(30),KTAU(16),NATAU(16,16)
       COMMON/COORDS/S(3,30)
       COMMON/DIMENS/NAT,NDAT
       COMMON/MAXDIM/NATMX,NDATMX,NEQSMX,
      /                         NPRMX,NOPMX,NIMP1
       COMMON/OPERNS/RANGS(120),RAXES(3,120),
      /ALPHA(120),BETA(120),GAMMA(120),RMATS(3,3,120)
       COMMON/SYMDIM/NOPERS,NPROPR,NIMPRP,
      /MAJOP,MAJAXN,MAJCN,MAJAX,MAJPL,MINAX
      /,NINVER,NREFLS,NSIGMH,ISIGMH,NSROTS
       DATA AXES/1.0D0,0.0D0,0.0D0,0.0D0,
      /    1.0D0,0.0D0,0.0D0,0.0D0,1.0D0/
       DATA ZERO,THR,ONE,PI,TWOPI/0.0D0,
      / 0.001D0,1.D0,3.14159265358979D0,
      / 6.28318530717958D0/
       NOPERS=0
       NPROPR=0
       NIMPRP=0
       NINVER=0
       NREFLS=0
       NSIGMH=0
       NSROTS=0
       KTAUMX=0
```

```
      MAJOP=1
      MAJCN=1
      MAJAXN=1
      MAJAX=3
      MAJPL=MAJAX+1
      MINAX=MAJAX-1
      NTAXMX=400
      IF (MAJPL.EQ.4) MAJPL=1
      IF (MINAX.EQ.0) MINAX=3
      DO 10 NA=1,NAT
      ORIGIN(NA)=.FALSE.
      R=DSQRT(S(1,NA)*S(1,NA)+S(2,NA)*
     /          S(2,NA)+S(3,NA)*S(3,NA))
      IF (R.LT.THR) ORIGIN(NA)=.TRUE.
10    CONTINUE
      ANGLE=ZERO
      CALL EULER (ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /                  .FALSE.,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /   .FALSE.,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      CALL EULER(ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /   .TRUE.,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /   .TRUE.,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      NASTRT=1
      NA=NASTRT
      DO 20 NDA=NASTRT,NDAT
      IF(KTAU(NDA).LE.KTAUMX) GOTO 20
      KTAUMX=KTAU(NDA)
      NDAK=NA
      20     NA=NA+KTAU(NDA)
      NA=NDAK
      IF (KTAUMX.GE.3) GO TO 90
      IF (KTAUMX.EQ.2) GO TO 70
      DO 30 NA=NASTRT,NAT
      IF (ORIGIN(NA)) GO TO 30
      GO TO 40
30    CONTINUE
```

```
      GO TO 450
40    CALL MOLROT(S(1,NA),AXES(1,MAJAX),
     /                  S,NAT,ROTATD)
      NAP1=NA+1
      DO 50 NB=NAP1,NAT
      IF (S(MAJPL,NB).NE.ZERO.OR.
     /    S(MINAX,NB).NE.ZERO)GO TO 60
50    CONTINUE
      ANGLE=PI
      CALL EULER (ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /              .FALSE.,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /    .FALSE.,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      IF (.NOT.ADDED) GO TO 410
      MAJCN=2
      MAJAXN=2
      MAJOP=NPROPR
      GO TO 410
60    T(MAJAX)=ZERO
      T(MAJPL)=S(MAJPL,NB)
      T(MINAX)=S(MINAX,NB)
      CALL MOLROT(T,AXES(1,MINAX),S,NAT,ROTATD)
      CALL MOLROT(AXES(1,MAJAX),
     /    AXES(1,MAJPL),S,NAT,ROTATD)
      GO TO 410
70    CONTINUE
      CALL MOLROT(S(1,NA),AXES(1,MAJAX),
     /                  S,NAT,ROTATD)
      NB=NA+1
      T(MAJAX)=ZERO
      T(MAJPL)=S(MAJPL,NB)
      T(MINAX)=S(MINAX,NB)
      CALL MOLROT(T,AXES(1,MINAX),S,NAT,ROTATD)
      T(MAJPL)=ZERO
      T(MAJAX)= -(S(MAJAX,NA)+S(MAJAX,NB))
      T(MINAX)= -(S(MINAX,NA)+S(MINAX,NB))
      CALL MOLROT(T,AXES(1,MAJAX),S,NAT,ROTATD)
      IF (.NOT.ROTATD) CALL MOLROT(AXES
```

```
     /(1,MAJAX),AXES(1,MINAX),S,NAT,ROTATD)
      DIF1(1)= S(1,NB)-S(1,NA)
      DIF1(2)= S(2,NB)-S(2,NA)
      DIF1(3)= S(3,NB)-S(3,NA)
      NC=1
      DO 80 NDA=1,NDAT
      IF (NDA.LE.NDAK)     GO TO 80
      IF (KTAU(NDA).NE.2) GO TO 80
      NCP1=NC+1
      DIF2(1)= S(1,NC)-S(1,NCP1)
      DIF2(2)= S(2,NC)-S(2,NCP1)
      DIF2(3)= S(3,NC)-S(3,NCP1)
      T(1)= DIF1(2) * DIF2(3)-DIF1(3) * DIF2(2)
      T(2)=-DIF1(1) * DIF2(3)+DIF1(3) * DIF2(1)
      T(3)= DIF1(1) * DIF2(2)-DIF1(2) * DIF2(1)
      TMAG=DSQRT(T(1) * T(1)+T(2) * T(2)+T(3) * T(3))
      IF (TMAG.LT.THR) GO TO 80
      CALL MOLROT(T,AXES(1,MAJAX),S,NAT,ROTATD)
      ANGLE=PI
      CALL EULER (ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /                 .FALSE. ,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /  FALSE. ,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      IF (.NOT.ADDED) GO TO 410
      MAJCN=2
      MAJAXN=2
      MAJOP=NPROPR
      GO TO 410
80    NC=NC+KTAU(NDA)
      ANGLE=PI
      CALL EULER (ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /                 .FALSE. ,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /     .FALSE. ,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      IF(.NOT.ADDED) CALL MOLROT(AXES
     /(1,MAJAX),AXES(1,MINAX),S,NAT,ROTATD)
      IF (.NOT.ADDED) GO TO 410
      MAJCN=2
```

```
      MAJAXN=2
      MAJOP=NPROPR
      GO TO 410
 90   NAK=NA+KTAUMX-1
      NAKM1=NAK-1
      NTAXES=0
      DO 130 NA1=NA,NAK
      IF (ORIGIN(NA1)) GO TO 130
      NT=NTAXES+1
      IF (NT.GT.NTAXMX) GO TO 460
      DO 100 I=1,3
100   TAX(I,NT)=S(I,NA1)
      IF (NTAXES.EQ.0) GO TO 120
      DO 110 NTE=1,NTAXES
      C1= TAX(2,NT)*TAX(3,NTE)-TAX(3,NT)*TAX(2,NTE)
      C2=-TAX(1,NT)*TAX(3,NTE)+TAX(3,NT)*
     /     TAX(1,NTE)
      C3= TAX(1,NT)*TAX(2,NTE)-TAX(2,NT)*TAX(1,NTE)
      CMAG=DSQRT(C1*C1+C2*C2+C3*C3)
      IF (CMAG.LT.THR) GO TO 130
110   CONTINUE
120   NTAXES=NT
130   CONTINUE
      NTADD=0
      DO 150 NTA=2,NTAXES
      NTEST=NTAXES+NTADD
      NT=NTEST+1
      IF (NT.GT.NTAXMX) GO TO 460
      TAX(1,NT)=TAX(2,1)*TAX(3,NTA)
     /              -TAX(3,1)*TAX(2,NTA)
      TAX(2,NT)=-TAX(1,1)*TAX(3,NTA)
     /              +TAX(3,1)*TAX(1,NTA)
      TAX(3,NT)= TAX(1,1)*TAX(2,NTA)
     /              -TAX(2,1)*TAX(1,NTA)
      DO 140 NTE=1,NTEST
      C1= TAX(2,NT)*TAX(3,NTE)-TAX(3,NT)*TAX(2,NTE)
      C2=-TAX(1,NT)*TAX(3,NTE)+TAX(3,NT)*
     /     TAX(1,NTE)
```

```
      C3= TAX(1,NT) * TAX(2,NTE)-TAX(2,NT) * TAX(1,NTE)
      CMAG=DSQRT(C1 * C1+C2 * C2+C3 * C3)
      IF (CMAG.LT.THR) GO TO 150
140   CONTINUE
      NTADD=NTADD+1
150   CONTINUE
      NTAXES=NTAXES+NTADD
      NAP1=NA+1
      DO 200 NA1=NAP1,NAKM1
      DO 160 I=1,3
160   DIF1(I)=S(I,NA)-S(I,NA1)
      NA1P1=NA1+1
      DO 190 NA2=NA1P1,NAK
      DO 170 I=1,3
170   DIF2(I)=S(I,NA)-S(I,NA2)
      NT=NTAXES+1
      IF (NT.GT.NTAXMX) GO TO 460
      TAX(1,NT)= DIF1(2) * DIF2(3)-DIF1(3) * DIF2(2)
      TAX(2,NT)=-DIF1(1) * DIF2(3)+DIF1(3) * DIF2(1)
      TAX(3,NT)= DIF1(1) * DIF2(2)-DIF1(2) * DIF2(1)
      DO 180 NTE=1,NTAXES
      C1= TAX(2,NT) * TAX(3,NTE)-TAX(3,NT) * TAX(2,NTE)
      C2=-TAX(1,NT) * TAX(3,NTE)+TAX(3,NT) *
     /     TAX(1,NTE)
      C3= TAX(1,NT) * TAX(2,NTE)-TAX(2,NT) * TAX(1,NTE)
      CMAG=DSQRT(C1 * C1+C2 * C2+C3 * C3)
      IF (CMAG.LT.THR) GO TO 190
180   CONTINUE
      NTAXES=NT
      NTL=NTAXES
      NT=NTAXES+1
      IF (NT.GT.NTAXMX) GO TO 460
      TAX(1,NT)=TAX(2,1) * TAX(3,NTL)
     /              -TAX(3,1) * TAX(2,NTL)
      TAX(2,NT)=-TAX(1,1) * TAX(3,NTL)
     /              +TAX(3,1) * TAX(1,NTL)
      TAX(3,NT)= TAX(1,1) * TAX(2,NTL)
     /              -TAX(2,1) * TAX(1,NTL)
```

```
      DO 185 NTE=1,NTAXES
      C1= TAX(2,NT) * TAX(3,NTE)-TAX(3,NT) * TAX(2,NTE)
      C2=-TAX(1,NT) * TAX(3,NTE)+TAX(3,NT) *
     /    TAX(1,NTE)
      C3= TAX(1,NT) * TAX(2,NTE)-TAX(2,NT) * TAX(1,NTE)
      CMAG=DSQRT(C1 * C1+C2 * C2+C3 * C3)
      IF (CMAG.LT.THR) GO TO 190
185   CONTINUE
      NTAXES=NT
190   CONTINUE
200   CONTINUE
      NBIS1=NTAXES
      DO 230 NA2=NAP1,NAK
      NT=NTAXES+1
      IF (NT.GT.NTAXMX) GO TO 460
      DO 210 I=1,3
210   TAX(I,NT)=S(I,NA)+S(I,NA2)
      DO 220 NTE=1,NTAXES
      C1= TAX(2,NT) * TAX(3,NTE)-TAX(3,NT) * TAX(2,NTE)
      C2=-TAX(1,NT) * TAX(3,NTE)+TAX(3,NT) *
     /    TAX(1,NTE)
      C3= TAX(1,NT) * TAX(2,NTE)-TAX(2,NT) * TAX(1,NTE)
      CMAG=DSQRT(C1 * C1+C2 * C2+C3 * C3)
      IF (CMAG.LT.THR) GO TO 230
220   CONTINUE
      NTAXES=NT
230   CONTINUE
      NBIS2=NTAXES
      IF (NBIS1.GE.NBIS2) GO TO 26
      NTADD=0
      NB2M1=NBIS2-1
      DO 250 NTA=NBIS1,NB2M1
      NTAP1=NTA+1
      DO 250 NTB=NTAP1,NBIS2
      NTEST=NTAXES+NTADD
      NT=NTEST+1
      IF (NT.GT.NTAXMX) GO TO 460
      TAX(1,NT)= TAX(2,NTB) * TAX(3,NTA)
```

```
     /                  -TAX(3,NTB) * TAX(2,NTA)
      TAX(2,NT)=-TAX(1,NTB) * TAX(3,NTA)
     /                  +TAX(3,NTB) * TAX(1,NTA)
      TAX(3,NT)= TAX(1,NTB) * TAX(2,NTA)
     /                  -TAX(2,NTB) * TAX(1,NTA)
      DO 240 NTE=1,NTEST
      C1= TAX(2,NT) * TAX(3,NTE)-TAX(3,NT) * TAX(2,NTE)
      C2=-TAX(1,NT) * TAX(3,NTE)+TAX(3,NT) *
     /     TAX(1,NTE)
      C3= TAX(1,NT) * TAX(2,NTE)-TAX(2,NT) * TAX(1,NTE)
      CMAG=DSQRT(C1 * C1+C2 * C2+C3 * C3)
      IF (CMAG.LT.THR) GO TO 250
240   CONTINUE
      NTADD=NTADD+1
250   CONTINUE
      NTAXES=NTAXES+NTADD
260   CONTINUE
      NTMX=1
      DO 290 N=1,7
      NORDR=9-N
      ORDR=DBLE(NORDR)
      ANGLE=TWOPI/ORDR
      DO 280 NT=1,NTAXES
      CALL EULER(ANGLE,TAX(1,NT),.FALSE.,
     /                 AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,TAX(1,NT),.FALSE.,
     /                 AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      IF (.NOT.ADDED)        GO TO 280
      IF (NORDR.LE.MAJAXN) GO TO 270
      NTMX=NT
      MAJCN=NORDR
      MAJOP=NPROPR
      MAJAXN=NORDR
270   IF (NORDR.LE.2)        GO TO 280
      ANGLE=-ANGLE
      CALL EULER(ANGLE,TAX(1,NT),.FALSE.,
     /                 AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,TAX(1,NT),.FALSE.,
```

```
     /                 AL,BE,GA,RMT,ADDED)
280   CONTINUE
290   CONTINUE
      DO 320 N=1,12
      NORDR=13-N
      IF (NORDR.EQ.2) GO TO 320
      ORDR=DBLE(NORDR)
      ANGLE=TWOPI/ORDR-PI
      DO 310 NT=1,NTAXES
      CALL EULER(ANGLE,TAX(1,NT),.TRUE.,
     /                 AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,TAX(1,NT),.TRUE.,
     /                 AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      IF (.NOT.ADDED)            GO TO 310
      IF (NORDR.LE.MAJAXN)       GO TO 300
      MAJAXN=NORDR
      IF (4*(NORDR/4).NE.NORDR) GO TO 300
      NTMX=NT
      MAJOP=NPRMX+NIMPRP
300   IF (NORDR.LE.2)            GO TO 310
      ANGLE= -ANGLE
      CALL EULER(ANGLE,TAX(1,NT),.TRUE.,
     /                 AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,TAX(1,NT),.TRUE.,
     /                 AL,BE,GA,RMT,ADDED)
310   CONTINUE
320   CONTINUE
      IF (MAJCN.EQ.3.AND.NPROPR.EQ.12.AND.
     /    NIMPRP.EQ. 0) MAJOP=NPROPR
      IF (MAJCN.EQ.3.AND.NPROPR.EQ.12.AND.
     /    NIMPRP.EQ.12) MAJOP=NPROPR
      NPRROT=NPROPR-1
      NIMROT=NIMPRP
      NIMST=NIMP1
      IF (NINVER.EQ.1) NIMROT=NIMPRP-1
      IF (NINVER.EQ.1) NIMST=NIMST+1
      T(1)=RAXES(1,MAJOP)
      T(2)=RAXES(2,MAJOP)
```

```
      T(3)=RAXES(3,MAJOP)
      CALL MOLROT(T,AXES(1,MAJAX),S,NAT,ROTATD)
      IF (NPRROT.GT.0)
     / CALL MOLROT(T,AXES(1,MAJAX),
     /          RAXES(1,2),NPRROT,ROTATD)
      IF (NIMROT.GT.0) CALL MOLROT(T,AXES
     /(1,MAJAX),RAXES(1,NIMST),NIMROT,ROTATD)
      DO 330 NOP=1,NPROPR
      IF(DABS(RAXES(MAJAX,NOP)).LT.THR) GOTO 340
330   CONTINUE
      NFRST=NIMP1
      NLAST=NFRST+NIMPRP-1
      DO 335 NOP=NFRST,NLAST
      IF(DABS(RAXES(MAJAX,NOP)).LT.THR) GOTO 340
335   CONTINUE
      GO TO 350
340   T(MAJAX)=ZERO
      T(MINAX)=RAXES(MINAX,NOP)
      T(MAJPL)=RAXES(MAJPL,NOP)
      GO TO 370
350   DO 360 NB=NA,NAK
      T(MAJAX)=ZERO
      T(MINAX)=S(MINAX,NB)
      T(MAJPL)=S(MAJPL,NB)
      TMAG=DSQRT(T(1)*T(1)+T(2)*T(2)+T(3)*T(3))
      IF (TMAG.GT.THR) GO TO 370
360   CONTINUE
      GO TO 470
370   CALL MOLROT(T,AXES(1,MINAX),S,NAT,ROTATD)
      IF (NPRROT.GT.0) CALL MOLROT(T,AXES
     / (1,MINAX),RAXES(1,2),NPRROT,ROTATD)
      IF (NIMROT.GT.0) CALL MOLROT(T,AXES
     /(1,MINAX),RAXES(1,NIMST),NIMROT,ROTATD)
      NUMPR=NPROPR
      NUMIM=NIMPRP
      NOPERS=0
      NPROPR=0
      NIMPRP=0
```

```
      NINVER=0
      NREFLS=0
      NSROTS=0
      DO 380 NOP=1,NUMPR
      CALL EULER(RANGS(NOP),RAXES(1,NOP),
     /               .FALSE. ,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(RANGS(NOP),RAXES(1,NOP),
     /               .FALSE. ,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
380   CONTINUE
      IF (NUMIM.EQ.0) GO TO 400
      NFRST=NIMP1
      NLAST=NFRST+NUMIM-1
      DO 390 NOP=NFRST,NLAST
      CALL EULER(RANGS(NOP),RAXES(1,NOP),
     /               .TRUE. ,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP (RANGS(NOP),RAXES(1,NOP),
     /               .TRUE. ,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
390   CONTINUE
400   CONTINUE
      GO TO 420
410   ANGLE=PI
      CALL EULER (ANGLE,AXES(1,MINAX),
     /               .FALSE. ,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MINAX),
     /       .FALSE. ,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      CALL EULER(ANGLE,AXES(1,MAJPL),
     /       .FALSE. ,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MAJPL),
     /       .FALSE. ,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      ANGLE=PI
      CALL EULER (ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /               .TRUE. ,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MAJAX),
     /       .TRUE. ,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
      CALL EULER(ANGLE,AXES(1,MINAX),
     /       .TRUE. ,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MINAX),
     /       .TRUE. ,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
```

```
      CALL EULER (ANGLE,AXES(1,MAJPL),
     /              .TRUE. ,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,AXES(1,MAJPL),
     /      .TRUE. ,AL,BE,GA,RMT,ADDED)
420   IF (NIMPRP.EQ.0) GO TO 440
      NFRST=NIMP1
      NLAST=NFRST+NIMPRP-1
      DO 430 NOP=NFRST,NLAST
      IF(DABS(ONE-RAXES(MAJAX,NOP)).GT.THR) GOTO 430
      IF(DABS(PI-DABS(RANGS(NOP))).GT.THR) GOTO 430
      NSIGMH=1
      ISIGMH=NOP
430   CONTINUE
440   CONTINUE
      RETURN
450   WRITE ( * ,500)
      WRITE (6,500)
      STOP
460   WRITE ( * ,510) NTAXMX
      WRITE (6,510) NTAXMX
      STOP
470   WRITE ( * ,520)
      WRITE (6,520)
      STOP
500   FORMAT(//'  ERROR STOP: ALL ATOMS'
     /       ,' ARE AT THE ORIGIN')
510   FORMAT(//'  ERROR STOP: MAX NUMBER'
     / ,' OF TEST AXES ALLOWED IS',I4,
     /' :  DIMENSION EXCEEDED IN SYMOPS').
520   FORMAT (//' ERROR STOP: MOLECULE CANNOT BE '
     /,'ORIENTED PROPERLY'/' IN MAJAX,MINAX PLANE')
      END
        SUBROUTINE MOLROT(AXI,AXF,S,NVEC,ROTATD)
      IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
      LOGICAL ROTATD
      DIMENSION AXI(3),AXF(3),ROTAX(3),
     /             RMT(3,3),S(3,30),T(3)
      DATA ZERO,THR,PI/0.0D0,0.001D0,
```

```
     /                3. 14159265358979D0/
      ROTATD=.FALSE.
      RI=DSQRT (AXI(1) * AXI(1)+AXI(2) * AXI(2)
     /              +AXI(3) * AXI(3))
      RF=DSQRT(AXF(1) * AXF(1)+AXF(2) * AXF(2)
     /              +AXF(3) * AXF(3))
      DOT=AXI(1) * AXF(1)+AXI(2) * AXF(2)+AXI(3) * AXF(3)
      IF ((RI * RF).LT.THR) RETURN
      ANGLE=-DACOS(DOT/(RI * RF))
      IF(DABS(ANGLE).LT.THR.OR.
     /    (PI-DABS(ANGLE)).LT.THR) RETURN
      ROTATD=.TRUE.
      ROTAX(1)= AXI(2) * AXF(3)-AXI(3) * AXF(2)
      ROTAX(2)=-AXI(1) * AXF(3)+AXI(3) * AXF(1)
      ROTAX(3)= AXI(1) * AXF(2)-AXI(2) * AXF(1)
      CALL EULER(ANGLE,ROTAX,.FALSE.,AL,BE,GA,RMT)
      DO 30 NV=1,NVEC
      DO 10 I=1,3
      T(I)=ZERO
      DO 10 J=1,3
      T(I)=T(I)+RMT(I,J) * S(J,NV)
10    CONTINUE
      DO 20 I=1,3
      IF (DABS(T(I)).LT.THR) T(I)=ZERO
      S(I,NV)=T(I)
20    CONTINUE
30    CONTINUE
      RETURN
      END
         SUBROUTINE CLOSUR
      IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
      INTEGER * 4 NZ,NEQ
      CHARACTER * 4 NSYMBL
      CHARACTER * 6 LBLC(120),LBLD,LBL
      LOGICAL ADDED,INV
      DIMENSION ROTAX(3),RMT(3,3),
     /              RMTP(3,3),ICLOS(120)
      COMMON/APARM/XV(30),YV(30),ZV(30),
```

```
      /          ZDUM(30),NZ(30),NSYMBL(30),
      /          NEQ(30),KTAU(16),NATAU(16,16)
       COMMON/DIMENS/NAT,NDAT
       COMMON/MAXDIM /NATMX,NDATMX,NEQSMX
      /                        ,NPRMX,NOPMX,NIMP1
       COMMON/OPERNS/RANGS(120),RAXES(3,120),
      /ALPHA(120),BETA(120),GAMMA(120),RMATS(3,3,120)
       COMMON/SYMDIM/NOPERS,NPROPR,NIMPRP
      /   ,MAJOP,MAJAXN,MAJCN,MAJAX,MAJPL,
      / MINAX,NINVER,NREFLS,NSIGMH,ISIGMH,NSROTS
       DATA ZERO,THR,ONE,TWO/0.0D0,0.001D0,1.D0,2.D0/
       DATA PI/3.14159265358979D0/
       NCLOSE=0
       NBEFOR=NOPERS
10     CONTINUE
       DO 50 NOP1=1,NPROPR
       DO 50 NOP2=1,NPROPR
       DO 30 I=1,3
       DO 30 J=1,3
       RMT(I,J)=ZERO
       DO 20 K=1,3
20     RMT(I,J)=RMT(I,J)+RMATS(I,K,NOP1)
      /              * RMATS(K,J,NOP2)
30     CONTINUE
       DO 40 NOP=1,NPROPR
       IF(DABS(RMT(1,1)-RMATS(1,1,NOP)).GT.THR.OR.
      /    DABS(RMT(1,2)-RMATS(1,2,NOP)).GT.THR.OR.
      /    DABS(RMT(1,3)-RMATS(1,3,NOP)).GT.THR.OR.
      /    DABS(RMT(2,2)-RMATS(2,2,NOP)).GT.THR.OR.
      /    DABS(RMT(2,3)-RMATS(2,3,NOP)).GT.THR.OR.
      /DABS(RMT(3,3)-RMATS(3,3,NOP)).GT.THR)GOTO 40
       GO TO 50
40     CONTINUE
       GO TO 55
50     CONTINUE
       GO TO 60
55     NEWOP=NPROPR+1
       NCLOSE=NCLOSE+1
```

```
      ICLOS(NCLOSE)=NEWOP
      INV=.FALSE.
      GO TO 160
60    CONTINUE
      IF (NIMPRP.EQ. 0) GO TO 230
      NFRST=NIMP1
      NLAST=NIMP1+NIMPRP-1
      DO 100 NOP1=NFRST,NLAST
      DO 100 NOP2=NFRST,NLAST
      DO 80 I=1,3
      DO 80 J=1,3
      RMT(I,J)=ZERO
      DO 70 K=1,3
70    RMT(I,J)=RMT(I,J)+RMATS(I,K,NOP1)*
     /          MATS(K,J,NOP2)
80    CONTINUE
      DO 90 NOP=1,NPROPR
      IF(DABS(RMT(1,1)-RMATS(1,1,NOP)).GT.THR.OR.
     /    DABS(RMT(1,2)-RMATS(1,2,NOP)) GT.THR.OR.
     /    DABS(RMT(1,3)-RMATS(1,3,NOP)).GT.THR.OR.
     /    DABS(RMT(2,2)-RMATS(2,2,NOP)).GT.THR.OR.
     /    DABS(RMT(2,3)-RMATS(2,3,NOP)).GT.THR.OR.
     /DABS(RMT(3,3)-RMATS(3,3,NOP)).GT.THR)GOTO 90
      GO TO 100
90    CONTINUE
      GO TO 105
100   CONTINUE
      GO TO 110
105   NEWOP=NPROPR+1
      NCLOSE=NCLOSE+1
      ICLOS(NCLOSE)=NEWOP
      INV=.FALSE.
      GO TO 160
110   CONTINUE
      DO 150 ISWT=1,2
      DO 150 NOP1=1,NPROPR
      DO 150 NOP2=NFRST,NLAST
      NLFT=NOP1
```

```
      NRGT=NOP2
      IF (ISWT.EQ.2) NLFT=NOP2
      IF (ISWT.EQ.2) NRGT=NOP1
      DO 130 I=1,3
      DO 130 J=1,3
      RMT(I,J)=ZERO
      DO 120 K=1,3
120   RMT(I,J)=RMT(I,J)+RMATS(I,K,NLFT)
     /          *RMATS(K,J,NRGT)
130   CONTINUE
      DO 140 NOP=NFRST,NLAST
      IF(DABS(RMT(1,1)-RMATS(1,1,NOP)).GT.THR.OR.
     /  DABS(RMT(1,2)-RMATS(1,2,NOP)).GT.THR.OR.
     /  DABS(RMT(1,3)-RMATS(1,3,NOP)).GT.THR.OR.
     /  DABS(RMT(2,2)-RMATS(2,2,NOP)).GT.THR.OR.
     /  DABS(RMT(2,3)-RMATS(2,3,NOP)).GT.THR.OR.
     /DABS(RMT(3,3)-RMATS(3,3,NOP)).GT.THR)GOTO 140
      GO TO 150
140   CONTINUE
      GO TO 155
150   CONTINUE
      GO TO 230
155   NEWOP=NPRMX+NIMPRP+1
      NCLOSE=NCLOSE+1
      ICLOS(NCLOSE)=NEWOP
      INV=.TRUE.
160   SGN=ONE
      IF (INV) SGN=-ONE
      X= SGN*(RMT(2,3)-RMT(3,2))
      Y= SGN*(RMT(3,1)-RMT(1,3))
      Z= SGN*(RMT(1,2)-RMT(2,1))
      IF (DABS(X).LT.THR) X=ZERO
      IF (DABS(Y).LT.THR) Y=ZERO
      IF (DABS(Z).LT.THR) Z=ZERO
      IF(Z.GT.ZERO)     GOTO 170
      IF(Z.EQ.ZERO.AND.Y.GT.ZERO)GOTO 170
      IF(Z.EQ.ZERO.AND.Y.EQ.ZERO.AND.
     /  X.GT.ZERO)GOTO 170
```

```
      X=-X
      Y=-Y
      Z=-Z
170   AXMAG=DSQRT(X * X+Y * Y+Z * Z)
      IF(AXMAG.NE.ZERO) GO TO 210
      IF(DABS(SGN * RMT(1,1)-ONE).LT.THR)X=ONE
      IF(DABS(SGN * RMT(2,2)-ONE).LT.THR)Y=ONE
      IF(DABS(SGN * RMT(3,3)-ONE).LT.THR)Z=ONE
      AXMAG=DSQRT(X * X+Y * Y+Z * Z)
      IF (AXMAG.NE.ZERO) GO TO 210
      IF(DABS(SGN * RMT(1,1)+ONE).GT.THR)GOTO 180
      X=ZERO
      Y=ONE
      Z=(SGN * Y-RMT(2,2) * Y)/RMT(2,3)
      GO TO 200
180   IF(DABS(SGN * RMT(2,2)+ONE).GT.THR)GOTO 190
      Y=ZERO
      Z=ONE
      X=(SGN * Z-RMT(3,3) * Z)/RMT(3,1)
      GO TO 200
190   IF(DABS(SGN * RMT(3,3)+ONE).GT.THR)GOTO 200
      Z=ZERO
      X=ONE
      Y=(SGN * X-RMT(1,1) * X)/RMT(1,2)
200   AXMAG=DSQRT(X * X+Y * Y+Z * Z)
      IF (AXMAG.EQ.ZERO) GO TO 380
210   ROTAX(1)=X/AXMAG
      ROTAX(2)=Y/AXMAG
      ROTAX(3)=Z/AXMAG
      TRACE=SGN * (RMT(1,1)+RMT(2,2)+RMT(3,3))
      ANGLE=DACOS((TRACE-ONE)/TWO)
      CALL EULER(ANGLE,ROTAX,INV,AL,BE,GA,RMTP)
      IF (DABS(RMTP(1,2)-RMT(1,2)).GT.THR.OR.
     /    DABS(RMTP(1,3)-RMT(1,3)).GT.THR.OR.
     /DABS(RMTP(2,3)-RMT(2,3)).GT.THR)ANGLE=-ANGLE
      CALL EULER(ANGLE,ROTAX,INV,AL,BE,GA,RMT)
      CALL ADDOP(ANGLE,ROTAX,INV,AL,BE,GA,RMT,
     /    ADDED)
```

```
      IF (.NOT.ADDED) GO TO 390
      GO TO 10
230   CONTINUE
      CALL OPORDR(NCLOSE,ICLOS)
      WRITE (*,500)
      WRITE (6,500)
      WRITE(*,510) NOPERS,NPROPR,NIMPRP,MAJCN
      WRITE(6,510) NOPERS,NPROPR,NIMPRP,MAJCN
      WRITE(*,515) MAJAXN,NINVER,NREFLS,NSROTS
      WRITE(6,515) MAJAXN,NINVER,NREFLS,NSROTS
      DO 235 NOP=1,NOPERS
      CALL NOPLBL(NOP,LBL)
      LBLC(NOP)=LBL
235   CONTINUE
      WRITE (*,520)
      WRITE (6,520)
      WRITE (*,530)
      WRITE (6,530)
      DO 240 NOP=1,NPROPR
      RANPT=RANGS(NOP)/PI
      ALPPT=ALPHA(NOP)/PI
      BETPT=BETA (NOP)/PI
      GAMPT=GAMMA(NOP)/PI
      WRITE (*,540) NOP,RAXES(1,NOP),RAXES(2,NOP)
     /  ,RAXES(3,NOP),RANPT,ALPPT,BETPT,GAMPT,
     /  ((RMATS(I,J,NOP),J=1,3),I=1,2),LBLC(NOP)
     /  ,(RMATS(3,J,NOP),J=1,3)
      WRITE (6,540) NOP,RAXES(1,NOP),RAXES(2,NOP)
     /  ,RAXES(3,NOP),RANPT,ALPPT,BETPT,GAMPT,
     /  ((RMATS(I,J,NOP),J=1,3),I=1,2),LBLC(NOP)
     /  ,(RMATS(3,J,NOP),J=1,3)
240   CONTINUE
      IF (NIMPRP.EQ.0) GO TO 260
      WRITE (*,550)
      WRITE (6,550)
      WRITE (*,530)
      WRITE (6,530)
      NFRST=NPROPR+1
```

```
      NLAST=NFRST+NIMPRP-1
      DO 250 NOP=NFRST,NLAST
      RANPT=RANGS(NOP)/PI
      ALPPT=ALPHA(NOP)/PI
      BETPT=BETA (NOP)/PI
      GAMPT=GAMMA(NOP)/PI
      WRITE ( * ,540) NOP,RAXES(1,NOP),RAXES(2,NOP)
     /  ,RAXES(3,NOP),RANPT,ALPPT,BETPT,GAMPT,
     /  ((RMATS(I,J,NOP),J=1,3),I=1,2),
     /  LBLC(NOP),(RMATS(3,J,NOP),J=1,3)
      WRITE (6,540) NOP,RAXES(1,NOP),RAXES(2,NOP)
     /  ,RAXES(3,NOP),RANPT,ALPPT,BETPT,GAMPT,
     /  ((RMATS(I,J,NOP),J=1,3),I=1,2),
     /  LBLC(NOP),(RMATS(3,J,NOP),J=1,3)
250   CONTINUE
260   CONTINUE
      WRITE ( * ,630)
      WRITE (6,630)
      WRITE ( * ,635)
      WRITE (6,635)
      NUM=1
      LBLD=LBLC(1)
      DO 280 NOP=1,NOPERS
      NU=0
      DO 270 NO=NUM,NOPERS
      IF(LBLC(NO).NE.LBLD) GO TO 270
      NU=NU+1
      LBLD=LBLC(NO)
270   CONTINUE
      NUM=NUM+NU
      IF(NU.NE.0) WRITE ( * ,640)NU,LBLD
      IF(NU.NE.0) WRITE (6,640)NU,LBLD
      LBLD=LBLC(NUM)
280   CONTINUE
      WRITE ( * ,'(/5X,"NOTE: 1. Cn INCLUDES"
     /," ALL Cn SYMMETRY AXES WITH DIFFERENT",
     / " DIRECTIONS;"/11X,"2. REFL INCLUDES"
     /  ," SIGMAd, SIGMAh AND SIGMAv. ")')
```

```
      WRITE(6,'(/5X,"NOTE, 1. Cn INCLUDES ",
     /"ALL Cn SYMMETRY AXES WITH DIFFERENT "
     /,"DIRECTIONS;"/11X,"2. REFL INCLUDES"
     / ," SIGMAd, SIGMAh AND SIGMAv. ")')
      WRITE ( * ,560) NBEFOR,NCLOSE
      WRITE (6,560) NBEFOR,NCLOSE
      RETURN
380   WRITE( * ,610) ((RMT(I,J),J=1,3),I=1,3)
      WRITE(6,610) ((RMT(I,J),J=1,3),I=1,3)
      STOP
390   WRITE( * ,620) ((RMT(I,J),J=1,3),I=1,3)
      WRITE(6,620) ((RMT(I,J),J=1,3),I=1,3)
      STOP
500   FORMAT (/4X,'++++++',6X,'MOLECULAR ',
     / 'SYMMETRY OPERATIONS:',6X,'++++++'/)
510   FORMAT(5X,'TOTAL NO. OF OPERATIONS',6X,'='
     /,I5/5X,'NO. OF PROPER ROTATIONS',6X,'=',I5
     / /5X,'NO. OF IMPROPER ROTATIONS',4X,'=',I5
     /  /5X,'MAXIMUM C(N)',17X,'=',I5)
515   FORMAT(5X,'MAXIMUM ORDER',16X,'=',I5
     / /5X,'NO. OF INVERSION OPERATIONS',2X,'=',I5
     / /5X,'NO. OF REFLECTION OPERATIONS',1X,'=',
     / I5/5X,'NO. OF ROTARY-REFLECTION',5X,'=',I5)
520   FORMAT (//4X,'++++++',5X,'PROPER ',
     /            'ROTATIONS:',5X,5('+')//)
530   FORMAT (' NO.',3X,'<-----AXIS----->',4X
     /,'ROTN ANG',3X,'<EULER ANG(PI RAD)>',4X
     /,'<-ROTN MATRIX->'/' OP',4X,'X',5X,'Y'
     /,5X,'Z',5X,'(PI RAD)',2X,' ALPHA',2X,
     /'BETA',2X,'GAMMA',5X,'X',6X,'Y',6X,'Z')
540   FORMAT(/I3,1X,3F7.4,1X,F7.4,1X,3F7.4
     /            ,1X,3F7.4,/56X,3F7.4,/,A6,50X,3F7.4)
550   FORMAT(//4X,'++++++',5X,'IMPROPER '
     /       ,ROTATIONS:',5X,5('+')//)
560   FORMAT(//1X,I5,' OPERATIONS WERE FOUND BY '
     /  ,'SUBROUTINE SYMOPS,'/1X,I5,' OPERATIONS '
     /  ,'WERE GENERATED FROM SUBROUTINE CLOSUR'/)
610   FORMAT(//'  ERROR STOP: ROT''N AXIS CANNOT'
```

```
     /,' BE FOUND FOR THIS ROTATION MATRIX --'
     /  /5X,'X',9X,'Y',9X,'Z'/3(/1X,3F10.5))
620   FORMAT (//' ERROR STOP: A NEW SYMOP'
     /,' FOUND IN CLOSUR WAS NOT ALLOWED '
     /,'BY ADDOP,'/5X,' ROT MATRIX --',15X
     / ,'X',9X,'Y',9X,'Z'/3(/26X,3F10.5))
630   FORMAT (/4X,'+++++  SUMMARY OF THE'
     / ,' SYMMETRY OPERATIONS:  +++++'/)
635   FORMAT (2X,'NUMBER OF SYM-OP',5X,
     /          'SYM-OPERATION')
640   FORMAT (9X,I2,17X,A7)
      END
      SUBROUTINE OPORDR(NCLOSE,ICLOS)
      IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
      INTEGER * 4 NZ,NEQ
      CHARACTER * 4 NSYMBL
      DIMENSION RANG(120),RAX(3,120),
     /  AL(120),BE(120),GA(120),RA(3,3,120)
      DIMENSION ICLOS(120),INDEX(120),
     /    INVIDX(120),AXORD(120)
      COMMON/APARM/XV(30),YV(30),ZV(30),Z(30),NZ(30)
     /,NSYMBL(30),NEQ(30),KTAU(16),NATAU(16,16)
      COMMON/DIMENS/NAT,NDAT
      COMMON/MAXDIM/NATMX,NDATMX,NEQSMX,
     /    NPRMX,NOPMX,NIMP1
      COMMON/OPERNS/RANGS(120),RAXES(3 120),
     /ALPHA(120),BETA(120),GAMMA(120),RMATS(3,3,120)
      COMMON/SYMDIM/NOPERS,NPROPR,NIMPRP,MAJOP,
     /  MAJAXN,MAJCN,MAJAX,MAJPL,MINAX,NINVER
     /  ,NREFLS,NSIGMH,ISIGMH,NSROTS
      DATA ZERO,THR,ONE,FOUR,PI/0.0D0,0.001D0
     /,1.0D0,4.0D0,3.14159265358979D0/
      DO 10 NOP=1,NPROPR
      INDEX(NOP)=NOP
      IF((ONE-RAXES(3,NOP)).LT.THR)AXORD(NOP)=-FOUR
      IF((ONE-RAXES(3,NOP)).GT.THR)AXORD(NOP)=
        DATAN2(-RAXES(1,NOP),-RAXES(2,NOP))
      IF(DABS(PI-AXORD(NOP)).LT.THR)AXORD(NOP)=-PI
```

```
10    CONTINUE
      IF (NIMPRP.EQ.0) GO TO 25
      NFRST=NIMP1
      NLAST=NFRST+NIMPRP-1
      DO 20 NOP=NFRST,NLAST
      INDEX(NOP)=NOP
      IF((ONE-RAXES(3,NOP)).LT.THR)AXORD(NOP)=-FOUR
      IF((ONE-RAXES(3,NOP)).GT.THR)AXORD(NOP)=
     /DATAN2(-RAXES(1,NOP),-RAXES(2,NOP))
      IF(DABS(PI-AXORD(NOP)).LT.THR)AXORD(NOP)=-PI
20    CONTINUE
25    NSORT=NPROPR-1
      IF (NSORT.LE.1) GO TO 50
      NITS=NSORT-1
      DO 40 IT=1,NITS
      NTEST=NSORT-IT
      ISW=0
      DO 30 IP=1,NTEST
      NOP=NPROPR-IP
      IDX1=INDEX(NOP)
      IDX2=INDEX(NOP+1)
      ANGDIF=DABS(RANGS(IDX2))-DABS(RANGS(IDX1))
      AXSDIF=AXORD(IDX2)-AXORD(IDX1)
      IF(ANGDIF.GT.THR) GO TO 30
      IF(DABS(ANGDIF).LT.THR.AND.AXSDIF.GT.-THR)
     /          GO TO 30
      ISW=ISW+1
      ITMP=INDEX(NOP)
      INDEX(NOP)=INDEX(NOP+1)
      INDEX(NOP+1)=ITMP
30    CONTINUE
      IF (ISW.EQ.0) GO TO 50
40    CONTINUE
50    NSORT=NIMPRP
      IF (NINVER.EQ.1) NSORT=NIMPRP-1
      IF (NSORT.LE.1) GO TO 80
      NITS=NSORT-1
      DO 70 IT=1,NITS
```

```
      NTEST=NSORT-IT
      ISW=0
      DO 60 IP=1,NTEST
      NOP=NLAST-IP
      IDX1=INDEX(NOP)
      IDX2=INDEX(NOP+1)
      RANG1=DABS(DABS(RANGS(IDX1))-PI)
      RANG2=DABS(DABS(RANGS(IDX2))-PI)
      IF (DABS(RANG1).LT.THR) RANG1=PI
      IF (DABS(RANG2).LT.THR) RANG2=PI
      ANGDIF=RANG2-RANG1
      AXSDIF=AXORD(IDX2)-AXORD(IDX1)
      IF(ANGDIF.GT.THR) GO TO 60
      IF(DABS(ANGDIF).LT.THR.AND.AXSDIF.GT.-THR)
     /    GO TO 60
      ISW=ISW+1
      ITMP=INDEX(NOP)
      INDEX(NOP)=INDEX(NOP+1)
      INDEX(NOP+1)=ITMP
60    CONTINUE
      IF (ISW.EQ.0) GO TO 80
70    CONTINUE
80    DO 90 NOP=1,NPROPR
      INVIDX(INDEX(NOP))=NOP
90    CONTINUE
      IF (NIMPRP.EQ.0) GO TO 96
      DO 95 NOP=NFRST,NLAST
      INVIDX(INDEX(NOP))=NOP
95    CONTINUE
96    CONTINUE
      MAJOP=INVIDX(MAJOP)
      IF(MAJOP.GT.NPRMX)MAJOP=MAJOP-NPRMX+NPROPR
      IF(NSIGMH.EQ.1) ISIGMH=INVIDX(ISIGMH)
     /  -NPRMX+NPROPR
      IF (NCLOSE.EQ.0) GO TO 110
      DO 100 NC=1,NCLOSE
      ICLOS(NC)=INVIDX(ICLOS(NC))
```

```
      IF(ICLOS(NC).GT.NPRMX) ICLOS(NC)=
     /    ICLOS(NC)-NPRMX+NPROPR
100   CONTINUE
110   DO 140 NOPWRT=1,NPROPR
      NOP=INDEX(NOPWRT)
      RANG(NOPWRT)=RANGS(NOP)
      AL(NOPWRT)=ALPHA(NOP)
      BE(NOPWRT)=BETA(NOP)
      GA(NOPWRT)=GAMMA(NOP)
      DO 140 I=1,3
      RAX(I,NOPWRT)=RAXES(I,NOP)
      DO 140 J=1,3
      RA(I,J,NOPWRT)=RMATS(I,J,NOP)
140   CONTINUE
      IF (NIMPRP.EQ.0) GO TO 175
      DO 170 NOPWRT=NFRST,NLAST
      NOPWR=NOPWRT-NFRST+NPROPR+1
      NOP=INDEX(NOPWRT)
      RANG(NOPWR)=RANGS(NOP)
      AL(NOPWR)=ALPHA(NOP)
      BE(NOPWR)=BETA(NOP)
      GA(NOPWR)=GAMMA(NOP)
      DO 165 I=1,3
      RAX(I,NOPWR)=RAXES(I,NOP)
      DO 160 J=1,3
      RA(I,J,NOPWR)=RMATS(I,J,NOP)
160   CONTINUE
165   CONTINUE
170   CONTINUE
175   DO 190 NOP=1,NOPERS
      RANGS(NOP)=RANG(NOP)
      ALPHA(NOP)=AL(NOP)
      BETA(NOP)=BE(NOP)
      GAMMA(NOP)=GA(NOP)
```

```
      DO 190 I=1,3
      RAXES(I,NOP)=RAX(I,NOP)
      DO 190 J=1,3
      RMATS(I,J,NOP)=RA(I,J,NOP)
190   CONTINUE
      RETURN
      END
      SUBROUTINE NOPLBL(NOP,LBL)
      IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
      CHARACTER * 6 ILBLP,ILBLI,LBL
      DIMENSION ILBLP(12),ILBLI(24),CP(12),CI(24)
      COMMON/OPERNS/RANGS(120),RAXES(3,120),
     /ALPHA(120),BETA(120),GAMMA(120),RMATS(3,3,120)
      COMMON/SYMDIM/NOPERS,NPROPR,NIMPRP,MAJOP,
     / MAJAXN,MAJCN,MAJAX,MAJPL,MINAX,NINVER,
     / NREFLS,NSIGMH,ISIGMH,NSROTS
      DATA ILBLP/'E','     C2','     C3',
     /'     C4','  C5\1','  C5\2','  C6\1','  C7\1'
     / ,'  C7\2','  C7\3','  C8\1','  C8\3'/
       DATA ILBLI/'I',' REFL','     S3','     S4'
     /,'  S5\1','  S5\3','  S6\1','  S7\1','  S7\3'
     /,'  S7\5','  S8\1','  S8\3','  S9\1','  S9\5'
     /,'  S9\7',' S10\1',' S10\3',' S11\1',' S11\3'
     /,' S11\5',' S11\7',' S11\9', 'S12\1',' S12\5'/
      DATA CP/0. 0D0,0. 5D0,0. 333333D0,0. 25D0,0. 2D0
     /     ,0. 4D0,0. 166667D0,0. 142857D0,0. 285714D0
     /     ,0. 428571D0,0. 125D0,0. 375D0/
      DATA CI/0. 0D0,0. 0D0,0. 333333D0,0. 25D0,0. 2D0
     /  ,0. 6D0,0. 166667D0,0. 142857D0,0. 428571D0,
     /  0. 714286D0,0. 125D0,0. 375D0,0. 111111D0,
     /  0. 555556D0,0. 777778D0,0. 1D0,0. 3D0,
     / 0. 090909D0,0. 272727D0,0. 454545D0,0. 636364D0
     /  ,0. 818182D0,0. 083333D0,0. 416667D0/
      DATA THR,ONE,PI,TWOPI/0. 001D0,1. 0D0,
```

```
     /3.14159265358979323D0,6.28318530717958646D0/
      ANGLE=DABS(RANGS(NOP))
      IF (NOP.GT.NPROPR) GO TO 20
      ORDR=ANGLE/TWOPI
      DO 10 I=1,12
      IF(DABS(ORDR-CP(I)).LT.THR) LBL=ILBLP(I)
10    CONTINUE
      GO TO 40
20    IF (ANGLE.LT.THR) THEN
      LBL=ILBLI(1)
      ELSE
      ANGLE=DABS(ANGLE-PI)
      ORDR=ANGLE/TWOPI
      DO 30 I=2,24
      IF(DABS(ORDR-CI(I)).LT.THR) LBL=ILBLI(I)
30   CONTINUE
      ENDIF
40    CONTINUE
      RETURN
      END
      SUBROUTINE SCHOEN(ISYM)
      IMPLICIT REAL * 8 (A-H,O-Z)
      CHARACTER * 4 ILBL,IQUEST,ISYM
      DIMENSION ILBL(46)
      COMMON/SYMDIM/NOPERS,NPROPR,NIMPRP,MAJOP,
     /  MAJAXN,MAJCN,MAJAX,MAJPL,MINAX,NINVER,
     /  NREFLS,NSIGMH,ISIGMH,NSROTS
       DATA ILBL/' C1 ',' CS ',' CI ',' C2 ',' C3 '
     / ,' C4 ',' C5 ',' C6 ',' C7 ',' C8 ',' C2V',
     /   ' C3V',' C4V',' C5V',' C6V', ' C2H',' C3H'
     / ,' C4H',' C5H',' C6H',' D2 ',' D3 ',' D4 '
     / ,' D5 ',' D6 ',' D2D',' D3D',' D4D',' D5D'
     / ,' D6D',' D2H',' D3H',' D4H',' D5H',' D6H'
     / ,' D8H',' T ',' TH ',' TD ',' O ',' OH '
```

```
     / ,' S4 ',' S6 ',' S8 ',' I ',' ID '/
      DATA IQUEST/'????'/
      ISYM=IQUEST
      GO TO (10,20,30,40,50,60,70,80),MAJCN
      GO TO 120
10    IF(NOPERS.EQ.1) ISYM=ILBL(1)
      IF(NOPERS.EQ.2.AND.NINVER.EQ.0)ISYM=ILBL(2)
      IF(NOPERS.EQ.2.AND.NINVER.EQ.1)ISYM=ILBL(3)
      GO TO 100
20    IF (NOPERS.GT.2) GO TO 21
      ISYM=ILBL(4)
      GO TO 100
21    IF (NOPERS.GT.4) GO TO 22
      IF (NINVER.EQ.1) ISYM=ILBL(16)
      IF(NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.GT.0)ISYM=ILBL(11)
      IF (NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.EQ.0.AND.
     /     NSROTS.EQ.0) ISYM=ILBL(21)
      IF (NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.EQ.0.AND.
     /     NSROTS.GT.0) ISYM=ILBL(42)
      GO TO 100
22    IF (NINVER.EQ.0)      ISYM=ILBL(26)
      IF (NINVER.EQ.1)      ISYM=ILBL(31)
      GO TO 100
30    IF (NOPERS.GT.3) GO TO 31
      ISYM=ILBL(5)
      GO TO 100
31    IF (NOPERS.GT.6) GO TO 32
      IF (NINVER.EQ.1)      ISYM=ILBL(43)
      IF(NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.EQ.0)ISYM=ILBL(22)
      IF (NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.GT.0.AND.
     /     NSROTS.EQ.0) ISYM=ILBL(12)
      IF (NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.GT.0.AND.
     /     NSROTS.GT.0) ISYM=ILBL(17)
      GO TO 100
```

```
32     IF (NOPERS.GT.12) GO TO 33
       IF (NINVER.EQ.1)     ISYM=ILBL(27)
       IF(NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.GT.0)ISYM=ILBL(32)
       IF(NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.EQ.0)ISYM=ILBL(37)
       GO TO 100
33     IF (NINVER.EQ.1)     ISYM=ILBL(38)
       IF (NINVER.EQ.0) ISYM=ILBL(39)
       GO TO 100
40     IF (NOPERS.GT.4) GO TO 41
       ISYM=ILBL(6)
       GO TO 100
41     IF (NOPERS.GT.8) GO TO 42
       IF (NINVER.EQ.1)     ISYM=ILBL(18)
       IF(NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.GT.0)ISYM=ILBL(13)
       IF (NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.EQ.0.AND.
      /    NSROTS.EQ.0) ISYM=ILBL(23)
       IF (NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.EQ.0.AND.
      /    NSROTS.GT.0) ISYM=ILBL(44)
       GO TO 100
42     IF (NOPERS.GT.16) GO TO 43
       IF (NINVER.EQ.1)     ISYM=ILBL(33)
       IF (NINVER.EQ.0)     ISYM=ILBL(28)
       GO TO 100
43     IF (NOPERS.GT.24) GO TO 44
       ISYM=ILBL(40)
       GO TO 100
44     ISYM=ILBL(41)
       GO TO 100
50     IF (NOPERS.GT.5) GO TO 51
       ISYM=ILBL(7)
       GO TO 100
51     IF(NOPERS.GT.10) GO TO 52
       IF(NREFLS.EQ.0) ISYM=ILBL(24)
       IF(NREFLS.GT.0.AND.NSROTS.EQ.0)ISYM=ILBL(14)
```

```
      IF(NREFLS.GT.0.AND.NSROTS.GT.0)ISYM=ILBL(19)
      GO TO 100
52    IF (NOPERS.GT.50) GO TO 53
      IF (NINVER.EQ.0) ISYM=ILBL(34)
      IF (NINVER.EQ.1) ISYM=ILBL(29)
      GO TO 100
53    IF(NOPERS.EQ.60.AND.NIMPRP.EQ.0)ISYM=ILBL(45)
      IF(NOPERS.EQ.120.AND.NINVER.EQ.1.AND.
     /NREFLS.EQ.15.AND.NSROTS.EQ.44)ISYM=ILBL(46)
      GO TO 100
60    IF (NOPERS.GT.6) GO TO 61
      ISYM=ILBL(8)
      GO TO 100
61    IF(NOPERS.GT.12) GO TO 62
      IF(NINVER.EQ.1) ISYM=ILBL(20)
      IF(NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.GT.0)ISYM=ILBL(15)
      IF(NINVER.EQ.0.AND.NREFLS.EQ.0)ISYM=ILBL(25)
      GO TO 100
62    IF (NINVER.EQ.0) ISYM=ILBL(30)
      IF (NINVER.EQ.1) ISYM=ILBL(35)
      GO TO 100
70    ISYM=ILBL(9)
      GO TO 100
80    IF (NOPERS.EQ.8)   ISYM=ILBL(10)
      IF (NOPERS.EQ.32) ISYM=ILBL(36)
100   IF (ISYM.EQ.IQUEST)      GO TO 120
      RETURN
120   WRITE ( * ,510)
      WRITE (6,510)
      RETURN
510   FORMAT (//'   CAUTION: THIS POINT GROUP ',
     /'IS NOT INCLUDED IN OUR POINT GROUP LIST')
      END
```

十、注意事项

1. 本程序需在 DOS 3.3 操作系统启动下运行，低于此版本的操作系统不适用.

2. 程序适用范围

1) 组成晶胞(分子)的原子最大数目 NATMX = 30；

2) 对称性等价组的最大数目 NDATMX = 16；

3) 在一个对称性等价组中原子的最大数目 NEQSMX = 16；

4) 正当转动的最大数目 NPRMX = 60；

5) 非正当转动的最大数目 NIMP1 = 61；

6) 最大操作数目 NOPMX = 120.

§1.3 晶体中的位错

实际晶体并不是完整的，而是存在着各种各样的缺陷. 晶体的缺陷是指实际晶体结构中偏离理想点阵结构的区域. 按缺陷在空间分布的形式，有点缺陷(如空位、填隙原子、杂质原子)，线缺陷(如位错)和面缺陷(如晶界、相界、堆垛层错). 在晶体诸多种缺陷中，位错是最具有普遍重要性的一种

位错是晶体中的一种线型缺陷，它是晶体中已滑移区与未滑移区的分界. 位错是易动的，形变时，大量位错运动到达晶体表面就形成了宏观的滑移线. 位错运动和分布，引起晶体的宏观范性形变. 位错在晶体中普遍存在，它不仅影响晶体的力学强度，而且对固体的许多物理性质，如半导体的电学性质、铁磁体的磁性以及晶体的光学、化学等性质皆有重要影响. 位错具有比较复杂的组态，其最简单的组态是刃型位错和螺型位错，其最基本的运动形式是滑移和攀移. 作为计算机实验的例子，本节将演示立方晶体中刃型位错运动的原子图象，还演示晶体中位错线穿越无规障碍物阵列的运动情况.

1.3.1 位错和柏格斯(Burgers)矢量

刃型位错和螺型位错是两种最简单的位错组态. 设想在晶体中有一个原子平面中断在晶体内部，这个原子平面中断处的边缘就是一个刃型位错. 刃型位错可以看成是从晶体的上半部插入半片原子面，或者是从晶体的下半部抽走半片原子面而产生，如图1 10(*a*) 所示. 在螺型位错的情形，则没有原子平面中断在晶体内

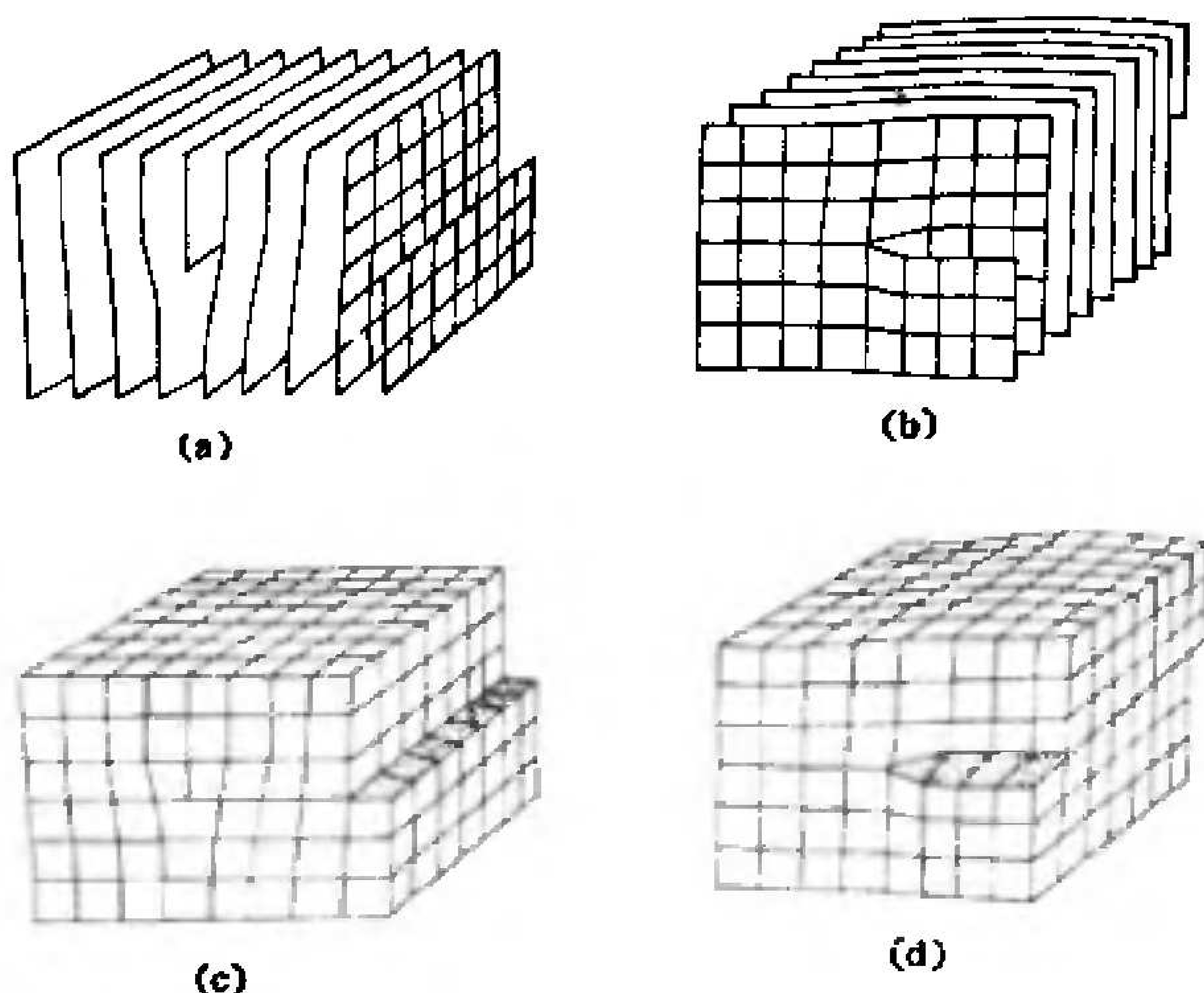


图1-10　晶体中的刃型位错(*a* 和 *c*) 与螺型位错(*b* 和 *d*) 的原子组态. (*a*) 和(*b*) 是从原子面配置来看；(*c*) 和(*d*) 是从三维原子排列来看

部，而是原子面沿一根轴线(近似地和此组原子面垂直) 螺旋似地前进. 每绕轴转一周，原子面前进一个晶面间距. 在此轴线处即为一个螺型位错. 螺型位错可以看成是用一个以上述轴线为边缘的半平面把各原子面切开，将各原子面的切口的上沿与后面一层原子面的切口的下沿相连接，切口的下沿与前一层原子面的切口的上沿相连接而构成，如图1 10(*b*) 所示. 图1-10(*c*) 和(*d*) 分别给出

简单立方晶体中刃型位错和螺型位错周围原子排列的情况. 从图可见，在位错线附近，晶格畸变很大，特别是在位错线近旁，原子错排严重(对于简单立方格子中的刃型位错，佩尔斯(Peierls)和纳巴罗(Nabarro)估计了此原子错排区域的范围——位错的半宽度约为 $0.75a$，a 为原子间距)；在远离位错线的区域，原子排列接近完整晶体的情形；而在此两者之间的过渡区域，每个原子与它四邻原子的关系是正常的，与完整晶体之间的差别只在于前者还存在弹性畸变.

图 1-10(c) 和 (d) 还表明，位错可看作是晶体的一部分相对于另一部分滑动了一个最小的点阵平移矢量而产生的，所以位错可表述为晶体中已滑移区域和未滑移区域的分界线. 此滑移量是最小的点阵平移矢量. 对于刃型位错，此滑移方向和位错线垂直，而对于螺型位错，此滑移方向和位错线平行. 由此看来，此滑移矢量可作为描述位错特征的参量，这就是柏格斯矢量.

为了计算柏格斯矢量，首先必须构造柏格斯回路. 它是从实际晶体中任一原子出发，围绕位错线所作的闭合回路. 此回路的每一步都连结了相邻原子，并且回路避开了位错线附近原子严重错排和晶格畸变很大的区域. 如果忽略了弹性形变带来的差异，则回路的每一步对应于晶体的原胞的三个基矢 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$ 中的某一个. 为了分析方便，必须给位错线和柏格斯回路规定方向. 通常约定位错线的方向自纸面伸出为正向，依据右手螺旋法则，柏格斯回路在纸面上按反时针方向旋转. 在此约定下，设这个柏格斯回路在 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2$ 和 $\boldsymbol{a}_3$ 方向分别走了 n_1,n_2 和 n_3 步，则整个闭合回路各步的矢量和为 $n_1\boldsymbol{a}_1+n_2\boldsymbol{a}_2+n_3\boldsymbol{a}_3=\boldsymbol{b}$，$\boldsymbol{b}$ 就是柏格斯矢量. 在图 1-10(c) 与 (d) 上直接作柏格斯回路便可得到：对于刃型位错，$\boldsymbol{b}=-\boldsymbol{a}_1$，对于螺型位错，$\boldsymbol{b}=-\boldsymbol{a}_3$. $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_3$ 分别是 x 和 z 方向的基矢. 柏格斯回路是把这些存在于位错中心四周原子间的畸变叠加起来，将其结果以柏格斯矢量表达出来，故柏格斯矢量的数值表征了位错的强度. 柏格斯矢量与位错线方向的相互关系则决定了位错的类型.

从上面的讨论可知，对于刃型位错，柏格斯矢量与位错线垂直；而对于螺型位错，柏格斯矢量与位错线平行. 推而广之，如果柏格斯矢量与位错线既不垂直又不平行，而是成某一角度，就得到了混合型位错. 可将混合型位错的柏格斯矢量分解为螺型分量和刃型分量($b = b_s + b_e$). 其原子图象是：与此位错线正交的原子平面都变成为螺距等于 b_s 的螺旋面，与螺型位错相似；如垂直于位错线来观察，则可见与 b_e 正交的原子平面中断在位错线上，与刃型位错相似.

显然，柏格斯矢量只与柏格斯回路中包含的位错有关，而与所取回路的形状、大小、路径无关. 在完整晶体中作柏格斯回路，或是围绕一个点缺陷(空位或间隙原子)作柏格斯回路，所得的柏格斯矢量皆为零. 因此，可以给出如下定义：位错是晶体中的一种线缺陷，围绕它作一个柏格斯回路，所得的柏格斯矢量(此闭合回路各步的矢量和)不为零.

位错线是易动的. 把位错线理解为已滑移区域与未滑移区域的分界线，当滑移区继续扩大时，位错线随之运动. 对于如图 1-10(c) 所示的刃型位错，可设想为位错线右侧晶体被 xz 平面分为两部分，上半晶体相对于下半晶体作了位移 b. 此位移矢量与位错线所确定的平面称为滑移面. 由于刃型位错的柏格斯矢量 b 与位错线垂直，故此滑移面是完全确定的，它与附加的半原子平面垂直. 刃型位错除了可以滑移(沿滑移面运动)外，还可以垂直于滑移面运动(攀移). 攀移相当于附加半原子平面的扩增或减缩，这需要高温扩散以补充或取走原子，故刃型位错的攀移比滑移要困难得多. 从图 1-10(d) 可见，螺型位错的位移矢量 b 平行于位错线，因此任一包含位错线的平面都可以作为滑移面. 螺型位错没有附加的半原子平面，因此无攀移.

1.3.2 静止位错的应力场和位移场以及静止位错的原子图象

存在位错时，晶格发生畸变，晶体中每个原子偏离于无畸变晶格（完整晶体）的平衡位置的位移可用 $u(x,y,z)$ 表示，其分量为 u_x,u_y,u_z（直角坐标系）或 u_r,u_θ,u_z（圆柱坐标系）. 位错的位移场可以利用位移和应变的关系从位错的应力场得到.

晶体中存在位错时，位错线邻近的原子发生错排，而在位错线周围区域，晶格畸变是弹性的. 所以，如果将位错线近程的原子严重错排区域除开，就可采用连续介质模型、应用弹性力学来计算位错的长程应力场. 具体作法是，将位错线附近原子严重错排区域（离位错中心距离小于 r_0）全部挖空，剩下的晶体用连续弹性介质取代. 介质内的弹性场应满足弹性平衡方程. 对于各向同性弹性介质，位移的平衡方程为

$$\mu\nabla^2 u + (\lambda + \mu)\nabla \times (\nabla \cdot u) = 0 \qquad (1-42)$$

式中，μ 为切变模量；λ 为拉梅(Lame) 系数；$\lambda = 2\mu\nu/(1-2\nu)$，$\nu$ 为泊松(poisson) 比，对于一般金属，$\nu \simeq 0.3$.

下面首先讨论在各向同性介质中，静止的直线位错的应力场和位移场.

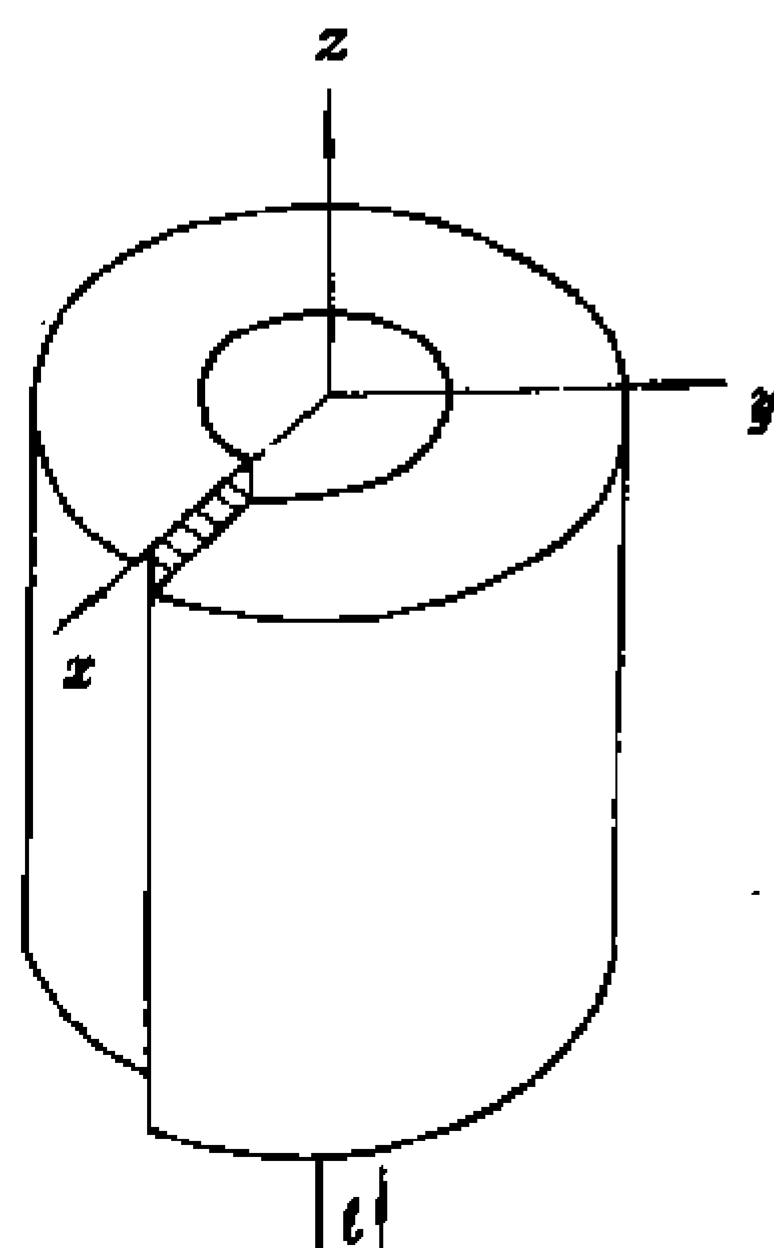


图 1-11 螺型位错的连续介质模型

在螺型位错的情形，考虑如图 1-11 所示的圆柱体，设外半径 R 和长 L 很大，于是圆柱体中的场就接近无限介质中的场. 为了引入螺型位错，图中已将圆柱体的 $+x$ 侧沿 xz 平面割开，并把切割面的两岸沿 z 方向相对位移了一个柏格斯矢量 b 再胶合起来. 上述操作使空心圆柱体产生沿 z 方

向的切应变，位移的 x,y 分量均为 $0(u_x=u_y=0)$，只有 z 方向的分量 u_z. 而且，在 $y=0,x>0$ 的切割面上，$u_z(x,y)$ 有一跃变：

$$\lim_{\delta\to 0}[u_z(x,-\delta)-u_z(x,\delta)]=b \quad (\delta>0) \qquad (1-43)$$

因为纯粹的切应变不产生体积的膨胀或收缩，故有

$$\nabla\cdot u=0 \qquad (1-44)$$

注意到位移只有 z 分量，并将(1－44)式代入，则(1－42)式简化为

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2}=0 \qquad (1-45)$$

在满足位错条件(1－43)式时，此弹性平衡方程的解为

$$u_z=\frac{b}{2\pi}\theta=\frac{b}{2\pi}\mathrm{tg}^{-1}\frac{y}{x} \qquad (1-46)$$

各应力分量为：

$$\begin{cases}\sigma_{xz}=\mu\dfrac{\partial u_z}{\partial x}=-\dfrac{\mu b}{2\pi}\dfrac{y}{x^2+y^2}\\[2ex]\sigma_{yz}=\mu\dfrac{\partial u_z}{\partial y}=\dfrac{\mu b}{2\pi}\dfrac{x}{x^2+y^2}\end{cases} \qquad (1-47)$$

其它分量为零. 当用圆柱坐标时，(1－47)式成为

$$\sigma_{\theta z}=\sigma_{z\theta}=\frac{\mu b}{2\pi r} \qquad (1-48)$$

其它分量为零. 这里，$\sigma_{\theta z}$ 是径向平面上 z 方向的切应力.

在刃型位错的情形，取如图 1-12 所示的空心圆柱体，和上面讨论的一样，取外半径 R 和长 L 很大，于是圆柱体的场接近于无限介质中的场. 为了引入刃型位错，图中已将圆柱体的 $+x$ 侧沿 xz 平面割开，并把切割面的两岸沿 x 方向位移了一个柏格斯矢量 b 再胶合起来，此操作使切割面上 $u_x(x,y)$ 有一跃变：

$$\lim_{\delta\to 0}[u_x(x,-\delta)-u_x(x,\delta)]=b \quad (\delta>0) \qquad (1-49)$$

因为在位错线方向位移为零($u_z=0$)，而在其它两个方向，位移不随 z 变化，即 $\frac{\partial u_x}{\partial z}=\frac{\partial u_y}{\partial z}=0$，因此是一个平面应变问题. 平衡方程(1

—42）可简化为应力函数 χ 所满足的双谐和方程：

$$\nabla^4\chi = 0 \tag{1-50}$$

在直角坐标系中，（1－50）式成为

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)^2\chi(x,y) = 0 \tag{1-51}$$

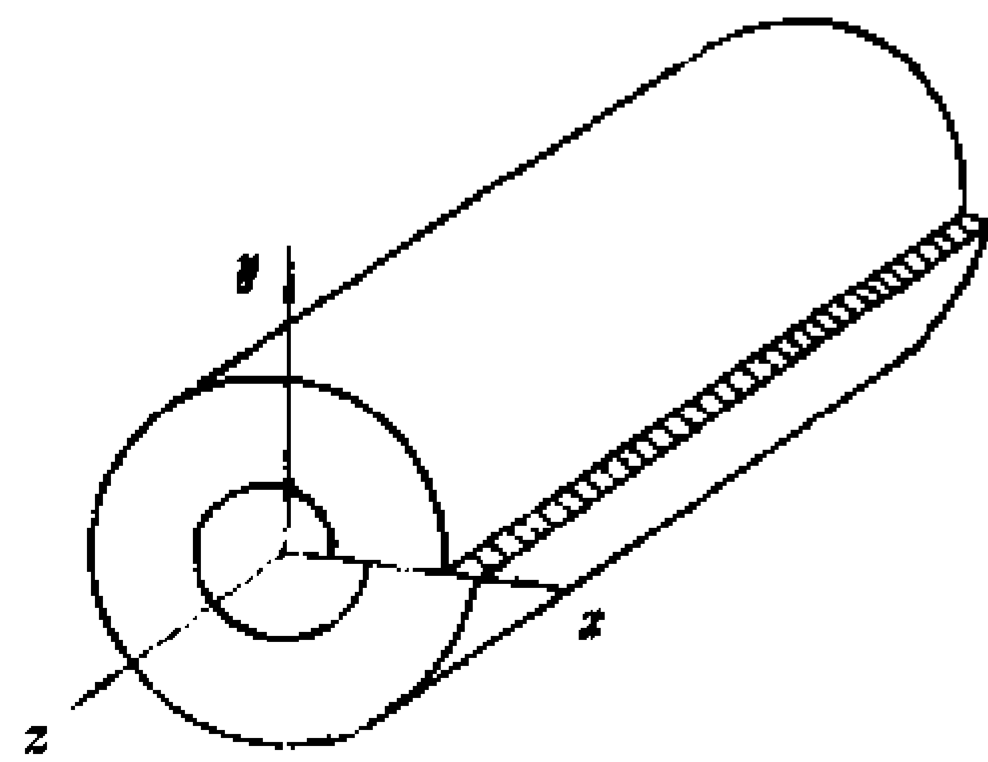


图 1-12　刃型位错的连续介质模型

应力张量的诸分量与应力函数的二次导数有关，应力张量中不为零的分量只有

$$\begin{cases}\sigma_{xx} = \dfrac{\partial^2\chi}{\partial x^2} \\ \sigma_{yy} = \dfrac{\partial^2\chi}{\partial y^2} \\ \sigma_{xy} = -\dfrac{\partial^2\chi}{\partial x\partial y} \\ \sigma_{zz} = \nu(\sigma_{xx}+\sigma_{yy})\end{cases} \tag{1-52}$$

而满足上述位错条件的双谐和方程（1－51）的解为：

$$\chi = Dr\sin\theta\ln r \tag{1-53}$$

再从位错条件（1－49）式定出常数 D 为

$$D = -\mu b[2\pi(1-\nu)]^{-1} \tag{1-54}$$

将（1－53）式代入（1－52）式中，得到直刃型位错的应力场：

$$\begin{cases}\sigma_{xx} = \dfrac{Dy}{r^2}\left(1+\dfrac{2x^2}{r^2}\right) = D\dfrac{y(3x^2+y^2)}{(x^2+y^2)^2} \\ \sigma_{yy} = \dfrac{Dy}{r^2}\left(1-\dfrac{2x^2}{r^2}\right) = D\dfrac{y(y^2-x^2)}{(x^2+y^2)^2} \\ \sigma_{xy} = -\dfrac{Dx}{r^2}\left(1-\dfrac{2y^2}{r^2}\right) = D\dfrac{x(y^2-x^2)}{(x^2+y^2)^2}\end{cases} \tag{1-55}$$

写成圆柱坐标形式，（1－55）式成为

$$\begin{cases} \sigma_{rr} = D\sin\theta / r \\ \sigma_{\theta\theta} = D\sin\theta / r \\ \sigma_{r\theta} = -D\cos\theta / r \end{cases} \tag{1-56}$$

再利用位移与应力的关系求出位移场的各分量为：

$$\begin{cases} u_z = 0 \\ u_x = -\dfrac{D}{\mu}[(1-\nu)\theta + \dfrac{\sin 2\theta}{4}] \\ u_y = \dfrac{D}{\mu}[\dfrac{1-2\nu}{2}\ln r + \dfrac{\cos 2\theta}{4}]; \end{cases} \tag{1-57}$$

或写成圆柱坐标形式：

$$\begin{cases} u_z = 0 \\ u_r = \dfrac{D}{2\mu}(1-2\upsilon)\ln r\ \sin\theta - \dfrac{(1-\upsilon)D\theta}{\mu}\cos\theta \\ u_\theta = \dfrac{D}{2\mu}[1 + (1-2\upsilon)\ln r]\cos\theta + \dfrac{(1-\upsilon)D\theta}{\mu}\sin\theta \end{cases} \tag{1-58}$$

将从(1－46)和(1－57)式算得的螺型位错和刃型位错的位移分量分别叠加在完整晶体中各原子的平衡位置坐标上，就得到有螺形位错或刃型位错的晶体中各原子的位置坐标，据此可以画出静止位错的原子图象.

1.3.3 运动位错的应力场与位移场以及运动位错的原子图象

下面，用线性弹性理论处理连续介质中作匀速运动的位错的问题. 与平衡方程(1－42)式相对应，在弹性介质中运动的位错的位移场应满足弹性方程.

$$\mu\nabla^2 \boldsymbol{u} + (\lambda + \mu)\nabla \times (\nabla \cdot \boldsymbol{u}) = \rho_0 \frac{\partial^2 \boldsymbol{u}}{\partial t^2} \tag{1-59}$$

式中 ρ_0 是介质密度.

考虑一个平行于 z 轴，在 x 方向以速度 $\boldsymbol{v} = v\boldsymbol{i}$ 作匀速运动的直

线螺型位错. 由于是处在无限均匀介质中，位错线带着位移场作匀速运动，所以螺型位错的位移矢量总是平行于位错线，即只有 z 分量. $u_x = u_y = 0$，其膨胀率 $= \nabla \cdot u = 0$，因此(1 − 59) 式简化为

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_z}{\partial y^2} = \frac{1}{C_t^2}\frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} \qquad (1-60)$$

式中的 $C_t = \sqrt{\frac{\rho_0}{\mu}}$ 为弹性横波(即横向声波)的速度. (1 − 60) 式就是弹性介质中横向切变波传播的波动方程.

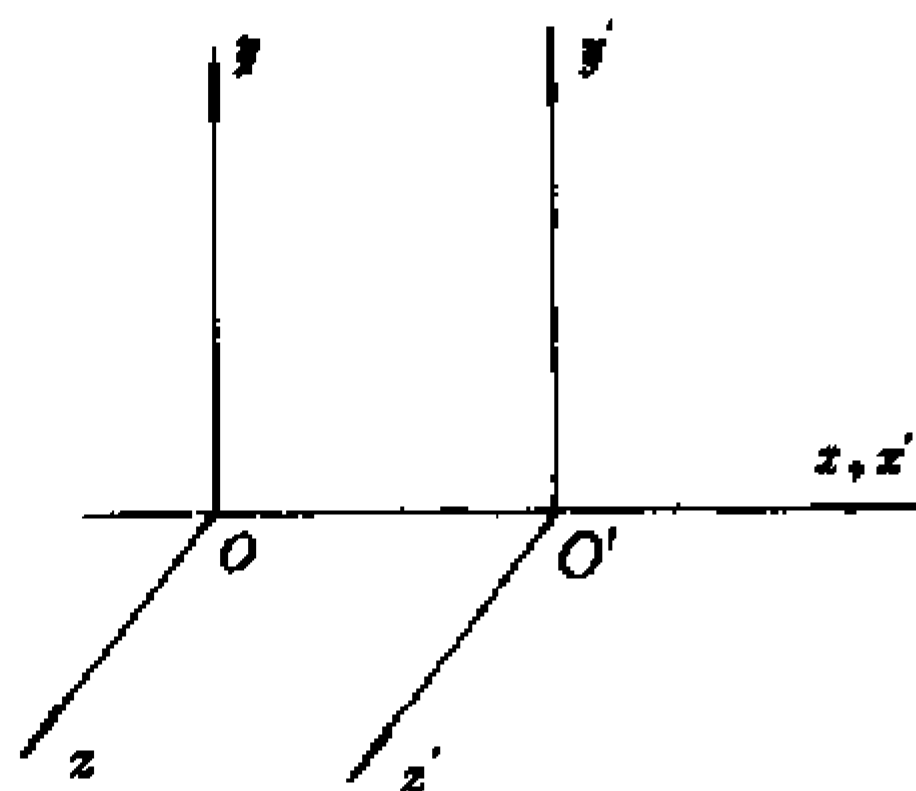


图 1-13　固定在晶体上的坐标系(x,y,z)和同位错一起运动的坐标系(x',y',z')，位错线固定在 z' 轴上.

引入一个运动坐标系(x',y',z')，它相对于此运动的螺型位错是相对静止的，即位错线固定在 z' 轴上. 在开始时刻($t = 0$)，新、老坐标系的原点 O',O 重合，O' 沿 x 轴以速度 v 向 x 轴正向作匀速运动(见图 1-13). 注意到(1 − 60) 式和电磁场传播的波动方程相似，而后者在洛仑兹变换下方程的形式保持不变，故可取新、老坐标的变换关系有类似于洛仑兹变换的形式：

$$\begin{cases} x' = (x - vt)/\beta_t \\ y' = y \\ z' = z \\ t' = (t \frac{vx}{C_t^2})/\beta_t \\ \beta_t = (1 - \frac{v^2}{C_t^2})^{1/2} \end{cases} \qquad (1-61)$$

经过(1 − 61) 式的变换后，(1 − 60) 式仍保持原有形式，只需将新坐标代替老坐标，即有

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial x'^2}+\frac{\partial^2 u_z}{\partial y'^2}=\frac{1}{C_t^2}\frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2} \tag{1-62}$$

由于运动坐标系相对于位错是静止的，因此，在运动坐标系中观察位错的位移场 u_z 应不随时间变化，即应有$\frac{\partial^2 u_z}{\partial t'^2}=0$，所以(1 − 62)式成为

$$\frac{\partial^2 u_z}{\partial x'^2}+\frac{\partial^2 u_z}{\partial y'^2}=0 \tag{1-63}$$

此方程的形式与静止螺型位错的(1 − 45)式完全一样. 同样，在此相对于位错静止的坐标系(x',y',z')中，位错条件也应与静止螺型位错的(1 − 43)式相同，即

$$\lim_{\delta\to 0}[u_z(x'-\delta)-u_z(x',\delta)]=b,(\delta>0) \tag{1-64}$$

依此类推，满足位错条件(1 − 64)式的双谐和方程(1 − 63)式的解是

$$u_z(x',y')=\frac{b}{2\pi}\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{y'}{x'}\right) \tag{1-65}$$

即 $$u_z(x,y,t)=\frac{b}{2\pi}\operatorname{tg}^{-1}\left(\frac{\beta_t y}{x-vt}\right) \tag{1-66}$$

相应的应力分量是

$$\begin{cases}\sigma_{xz}=-\dfrac{\mu b}{2\pi}\dfrac{\beta_t y}{(x-vt)^2+\beta_t^2y^2}\\[2ex]\sigma_{yz}=\dfrac{\mu b}{2\pi}\dfrac{\beta_t(x-vt)}{(x-vt)^2+\beta_t^2y^2}\end{cases} \tag{1-67}$$

当 $v=0$ 时，(1 − 66)和(1 − 67)式皆蜕化为静止螺形位错的解.

与螺型位错不同，刃型位错中不仅含有切应变，还有主应变(伸缩形变). 切应变与横向声波的传播相联系，主应变则与纵向声波的传播相联系. 所以，对于刃型位错得不到如(1 − 62)式那样只有单一波速的波动方程. 为了处理匀速运动的刃型位错问题，需要对基本运动方程稍作变换.

利用矢量分析中的恒等式

$$\nabla^2\boldsymbol{u}=\nabla(\nabla\cdot\boldsymbol{u}-\nabla\times(\nabla\times\boldsymbol{u}) \tag{1-68}$$

将位移场满足的基本运动方程(1 − 59)改写为

$$\rho_0\ddot{u} = -\mu\nabla\times(\nabla\times u + (\lambda+2\mu)\nabla(\nabla\cdot u) \tag{1-69}$$

分别令

$$G = \nabla\times u \tag{1-70}$$

$$H = \nabla\cdot u \tag{1-71}$$

于是(1 − 69)式成为

$$\rho_0\ddot{u} = -\mu\nabla\times G + (\lambda+2\mu)\nabla H \tag{1-72}$$

对于一个平行于 z 轴,以速度 v 在 xz 平面内作匀速滑移运动的直线刃型位错,其位移分量 $u_z = 0, u_x, u_y \neq 0$,故有

$$G = \nabla\times u = \left(\frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y}\right)k = Gk \tag{1-73}$$

$$H = \nabla\cdot u = \frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} \tag{1-74}$$

将(1 − 72)式取旋度,得到

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y^2} = \frac{1}{C_t^2}\frac{\partial^2 G}{\partial t^2} \tag{1-75}$$

如前所述,式中的 $C_t = \sqrt{\rho_0/\mu}$ 为介质中横向声波速度. (1 − 75)式的形式与运动螺型位错的(1 − 62)式相似,所不同的是以表示刃型位错切应变部分的 $G = \frac{\partial u_y}{\partial x} - \frac{\partial u_x}{\partial y}$ 代替了螺型位错的切向位移 u_z. 将(1 − 72)式取散度,得到

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial y^2} = \frac{1}{C_e^2}\frac{\partial^2 H}{\partial t^2} \tag{1-76}$$

式中的 $C_e = [(\lambda+2\mu)/\rho_0]^{1/2}$ 为介质的弹性纵波(即纵向声波)速度. $H = \nabla\cdot u$ 是介质中给定体元的体膨胀率,故波动方程(1 − 76)描述了刃型位错运动时,其主应变部分随时间变化的情形.

现在作类似于(1 − 61)式的变换. 除 $y' = y$ 和 $z' = z$ 外,对于(1 − 75)式,相应于横向声速 C_t,确定 β_t 和 x_t', t_t',而对于(1 − 76)式,相应于纵向声速 C_e,另外确定 β_e 和 x_e'、t_e'.

$$\begin{cases} C_t = (\dfrac{\mu}{\rho_0})^{1/2}, & C_l = [(\lambda + 2\mu)/\rho_0]^{1/2} \\ \beta_t = (1 - \dfrac{v^2}{C_t^2})^{1/2} & \beta_l = (1 - \dfrac{v^2}{C_l^2})^{1/2}, \\ x_t' = (x - vt)/\beta_t, & x_l' = (x - vt)/\beta_l \\ t_t' = (t - \dfrac{vx}{C_t^2})/\beta_t, \quad t_l' = (t - \dfrac{vx}{C_l^2})/\beta_l \end{cases} \tag{1-77}$$

与上面关于螺型位错的讨论相同，经过(1 − 77)式的变换之后，(1 − 75)和(1 − 76)式分别成为

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x_t'^2} + \frac{\partial^2 G}{\partial y'^2} = 0 \tag{1-78}$$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial x_l'^2} + \frac{\partial^2 H}{\partial y'^2} = 0 \tag{1-79}$$

对于静止位错，有

$$G \propto \frac{x}{r^2}, \quad H \propto \frac{y}{r^2} \tag{1-80}$$

因此，对于运动位错，在运动坐标系中可设(1 − 78)和(1 − 79)式的尝试解分别为

$$G(x,y,t) = \frac{Ax_t}{r_t^2}, \qquad H(x,y,t) = \frac{By}{r_l^2} \tag{1-81}$$

式中 A 和 B 为待定常数，而

$$\begin{cases} r_t^2 = x_t'^2 + y'^2 \\ r_l^2 = x_l'^2 + y'^2 \end{cases} \tag{1-82}$$

从(1 − 70)，(1 − 71)，(1 − 78)和(1 − 79)式可求得

$$\begin{cases}\dfrac{\partial u_x}{\partial x} = \dfrac{ByC_t^2}{r_t^2 v^2} - \dfrac{A\beta_l y C_l^2}{r_l^2 v^2} \\ \dfrac{\partial u_y}{\partial y} = -\dfrac{ByC_t^2\beta_t^2}{r_t^2 v^2} - \dfrac{A\beta_l y C_l^2}{r_l^2 v^2} \\ \dfrac{\partial u_y}{\partial x} = \dfrac{Ax_l C_l^2}{r_l^2 v^2} - \dfrac{B\beta_t x_t C_t^2}{r_t^2 v^2} \\ \dfrac{\partial u_x}{\partial y} = \dfrac{Ax_l C_l^2 \beta_l^2}{r_l^2 v^2} - \dfrac{B\beta_t x_t C_t^2}{r_t^2 v^2}\end{cases} \tag{1-83}$$

再引用位错条件

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial u_x}{\partial x} dx = \begin{cases}\dfrac{b}{2} & y > 0 \\ -\dfrac{b}{2} & y < 0\end{cases} \tag{1-84}$$

和在表面上应力应为零的条件(例如,可取位错在一个有限厚度的无限平板中运动,平板的上、下两个表面平行于位错的滑移面且是自由表面,则此两个表面上都不应该有净力),可确定 A 和 B,最后得到

$$\begin{cases}u_x = \dfrac{bC_t^2}{\pi v^2}\left[\mathrm{tg}^{-1}\left(\dfrac{\beta_t y}{x'}\right) - \xi^2 \,\mathrm{tg}^{-1}\left(\dfrac{\beta_l y}{x'}\right)\right] \\ u_y = \dfrac{bC_t^2}{2\pi v^2}\left[\beta_t \ln(x'^2 + \beta_t^2 y^2) - \dfrac{\xi^2}{\beta_l} \ln(x'^2 + \beta_l^2 y^2)\right]\end{cases} \tag{1-85}$$

相应的应力场为

$$\begin{cases}\sigma_{xy} = \dfrac{2\mu b C_t^2 x'}{\pi v^2 \beta_l}\left[\dfrac{\beta_t \beta_l}{x'^2 + \beta_t^2 y^2} - \dfrac{\xi^4}{x'^2 + \beta_l^2 y^2}\right] \\ \sigma_{xx} = \dfrac{2\mu b C_t^2 y}{\pi v^2}\left[-\dfrac{\beta_t(\beta_t^2 + 1 - \xi^2)}{x'^2 + \beta_t^2 y^2} + \dfrac{\xi^2 \beta_l}{x'^2 + \beta_l^2 y^2}\right] \\ \sigma_{yy} = \dfrac{2\mu b \xi \rho^2 C_t^2 y}{\pi v^2}\left[\dfrac{\beta_t}{x'^2 + \beta_t^2 y^2} - \dfrac{\beta_l}{x'^2 + \beta_l^2 y^2}\right] \\ \sigma_{zz} = \nu[\sigma_{xx} + \sigma_{yy}]\end{cases} \tag{1-86}$$

以上各式中的 $\xi^2 = \frac{1}{2}(1+\beta_t^2)$.

利用(1－66)和(1－85)式，可分别算得作匀速运动的螺型位错和刃型位错在 t 时刻的位移分量，把它叠加在完整晶体中各原子的平衡位置的坐标上，就得到了该时刻有螺型位错的晶体和有刃型位错的晶体中各原子的位置坐标. 依次将时间增加 Δt，在屏幕上用光点把当前时刻各原子的位置显示出来. 随着所取时间的增加，就在屏幕上看到位错运动的原子图象，如图 1-14 所示.

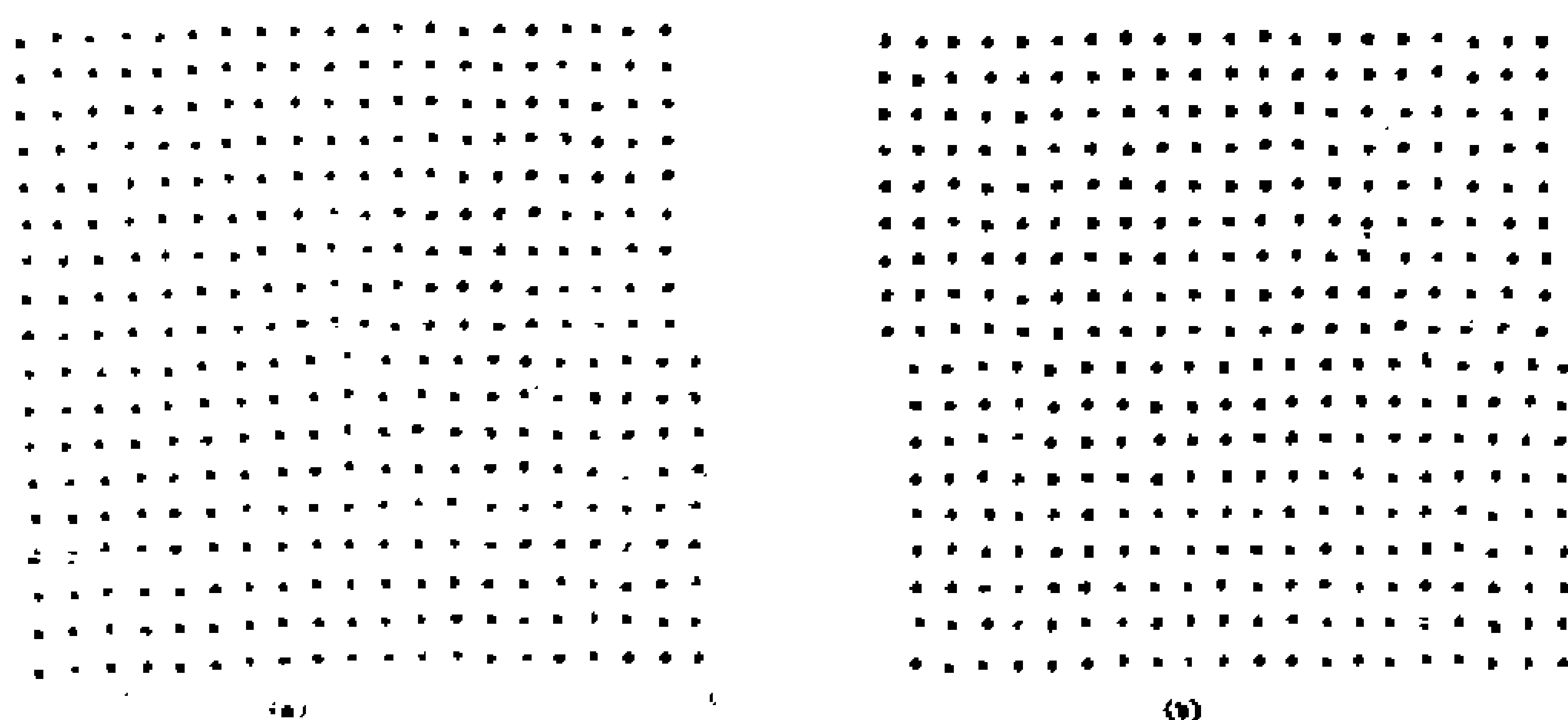


图1-14 运行程序1-3 EDGDSL，在屏幕上得到的作匀速滑移运动的刃型位错的原子图象

(a) 从右边运动来的位错，正通过图中所取晶体部分的中心

(b) 位错线刚移出图中所取晶体部分的左端

1.3.4 外力作用下，位错线克服障碍物运动

前面分别讨论了无限大介质中静止的与运动的孤立直位错的弹性应力场与位移场. 实际上，这样的孤立位错几乎是不存在的，

晶体中通常存在大量的各种各样的缺陷(如空位、间隙原子、异类溶质原子和第二相粒子等),这些缺陷产生的弹性应力场将与位错的弹性应力场交互作用,而影响其运动状态.我们把这些影响和阻碍位错运动的缺陷统称为障碍物.特别是当其影响范围相对于位错线长度来说很小时,称为障碍点.晶体中存在的其它位错,也可能对位错运动起着类似于障碍物的作用,为了便于讨论位错克服障碍物的运动,我们把位错(它实质上是晶体中原子错排的一种组态)看成是一个物理实体,它象一根弹性弦线,具有能量密度和线张力,它在外力作用下可以弯曲、运动.

如前所述,位错的存在使周围介质产生了弹性应变,因而贮存有弹性应变能.已算得刃型位错的单位长度的能量约为螺型位错的1.5倍,并得到实际晶体中单位长度的混合型直位错的能量可以用 μb^2 表示.如取 $\mu = 4 \times 10^{11}$ 达因/厘米^2,$b = 2.5 \times 10^{-8}$ 厘米,则位错的能量约为 2.5×10^4 尔格/厘米,或4电子伏/原子面.

位错线愈长,其能量愈大.为了减小能量则应尽量缩短其长度,所以位错线与弹性弦线相似,具有线张力.位错的线张力可定义为:在位错的长度增加一无限小量时,其能量增量 δW 与长度增量 δL 的比值等于线张力 T_D,即

$$T_D = \frac{\delta W}{\delta L} \tag{1-87}$$

计算表明,螺型位错的线张力是刃型位错的4倍.这是因为,纯螺型位错弯曲时,增加了刃型位错的成分,不仅位错线变长而且单位长度的位错线的能量也增加了;纯刃型位错则不同,弯曲时增加了螺型位错成分,虽然位错线变长了,但每单位长度的位错线的能量却减少了.在实际问题中,位错组态比较复杂,确切的能量计算非常困难,故通常使用位错线张力的简单近似式

$$T_D = \frac{1}{2}\mu b^2 \tag{1-88}$$

如将作用在晶体中的外加应力场(也可以是晶体内其它缺陷产生的弹性应力场)表示为直接作用在位错线上的力,在讨论位错线受力运动的问题时会更为形象,更为便利. 为此,设想一个外加切应力τ沿柏格斯矢量b的方向作用在晶体的滑移面上,它使长为L的位错沿此滑移面在b方向滑动了距离ds,于是晶体中已滑移区域的面积增加Lds. 由于在该面积内滑移面的上、下两部分晶体相对滑移了距离b,故此外加切应力所作的功为

$$W = (\tau L ds)b \tag{1-89}$$

其效果相当于在每单位长度的位错线上施加一垂直于位错线的力F,此力使位错线运动了距离ds,所作的功为

$$W = FLds. \tag{1-90}$$

比较(1 - 89)和(1 - 90)式,得到作用在单位长度位错线上的力

$$F = \tau b \tag{1-91}$$

此力F与位错线垂直,所以,在如上所设的外加切应力τ沿柏格斯矢量b的情形,对于刃型位错,F和τ同向,而对于螺型位错,F和τ垂直.

晶体中的障碍物使位错线限制在该处,不能自由运动,此即位错线被钉扎. 当外应力足够大时,可使位错线从障碍物解脱,恢复自由,这称为脱钉. 考察一个两端被钉扎的位错线,在外力F作用下,位错线的未被钉扎部分继续向前运动,弯曲成弧形,其平衡曲率半径R_c可从位错的线张力的合力与作用在位错弧上的外力相等的条件得到(见图 1-15):

$$2T_D \sin\frac{\theta}{2} = FR_c\theta \tag{1-92}$$

故有

$$R_c = \frac{T_D}{F} = \frac{\mu b}{2\tau} \tag{1-93}$$

R_c是在外加切应力τ的作用下位错线可弯曲的最小曲率半径.

对于一给定的外加切应力τ,有相应的临界曲率半径R_c. 考察

一段两端被钉扎的位错弧的运动情况. 设两钉扎点间距离为 D, 弧的曲率半径为 R, 张角为 θ. 当 $\theta < \pi$ 且 $R > R_c$ 时, 在外加切应力作用下, 弧将不断扩展, 相应的曲率半径不断减小, 直到遇到新的障碍点将位错线钉扎住, 或是弧的曲率半径 R 达到临界值 R_c 为止, 见图 1-16(a). 如果 $R_c \leqslant \frac{D}{2}$, 位错扩展会达到 $R = \frac{D}{2}$, 相应地 $\theta = \pi$, 此时位错线成为不稳定而继续扩展, 相应地 R 不断增大, 直至遇到新的障碍点被钉扎住或跑出晶体为止, 见图 1-16(b).

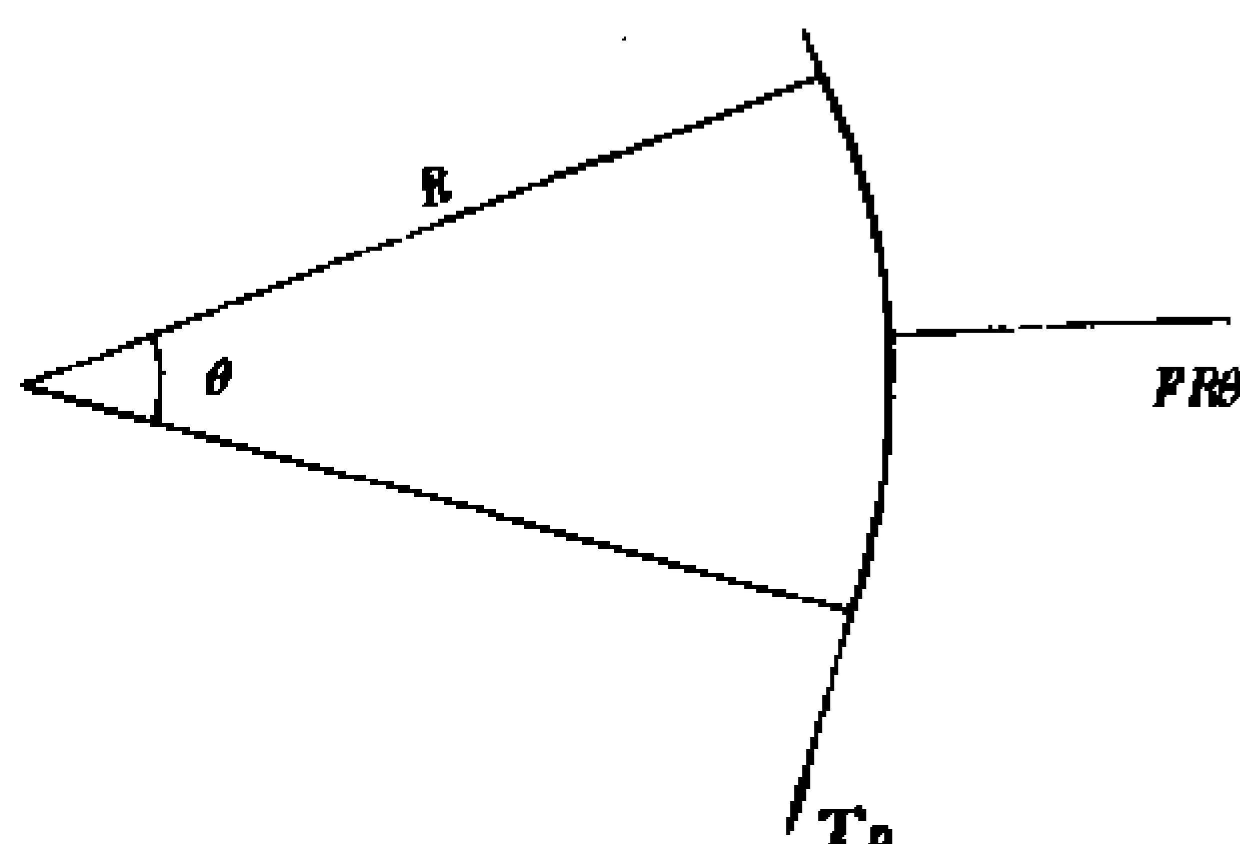


图 1-15　在外力 F 作用下, 一段两端被钉扎的位错线弯曲成弧形, 位错线张力的合力与外力达到平衡

在钉扎点, 位错运动受阻, 导致位错线弯曲, 此弯曲位错的线张力的合力, 力图使位错从钉扎点逃脱. 设钉扎点两侧的位错线各为一个圆弧(见图 1-17), 在钉扎点分别作此两弧的切线, 此两切线的夹角为 φ, 则在钉扎点处位错的线张力的合力为

$$f = 2T_D \cos\frac{\varphi}{2} \simeq \mu b^2 \cos\frac{\varphi}{2} \qquad (1-94)$$

当此力达到脱钉力 f_c 时, 位错逃脱钉扎继续运动. 脱钉力也可用脱钉角 φ_c 表示, 从(1 − 94) 式得到

$$\varphi_c = 2\cos^{-1}\frac{f_c}{\mu b^2} \qquad (1-95)$$

如果钉扎点两侧位错线的夹角等于或小于脱钉角($\varphi \leqslant \varphi_c$), 则脱钉发生. 脱钉力和脱钉角皆可反映障碍物对位错的钉扎强度. 晶体中

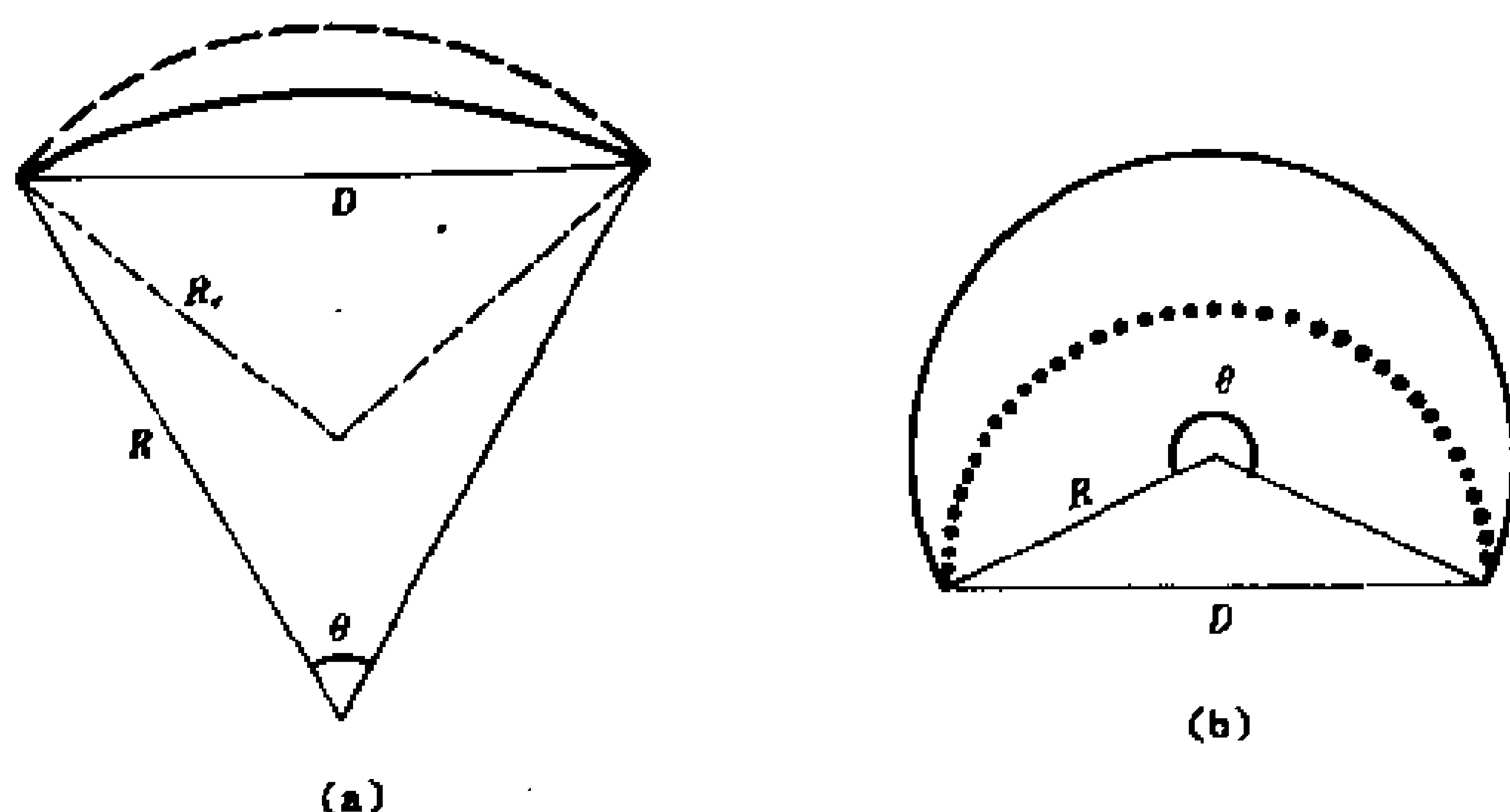


图 1-16　在外加切应力 τ 的作用下，曲率半径为 R 的位错弧的运动趋势.
$(a)\theta < \pi$，当 $R < R_c$ 时，位错弧将扩展；当 $R > R_c$ 时，位错弧将缩拢. 最终停在虚线所示的 $R = R_c$ 的弧的位置.
$(b)R_c \leqslant \dfrac{D}{2}$ 时，位错弧扩展，可能达到 $\theta \geqslant \pi$，此时位错弧继续扩展，相应地 R 不断增大(点线为 $R = \dfrac{D}{2}$ 时弧的位置).

位错的运动直接受障碍物的密度、分布状况和钉扎强度的制约. 在弱钉扎的情形，位错线几乎是平直运动(见图 1-18). 而在强钉扎的情况下，位错运动可能在某些地方受阻，但在某个薄弱区域继续前进，位错运动的前沿较窄，其形状、方向与受力前位错的取向没有一定关系，结果是在位错线上形成一个窄的向前的突起，如图 1-19 所示. 一般说来，外加切应力一定时，障碍物

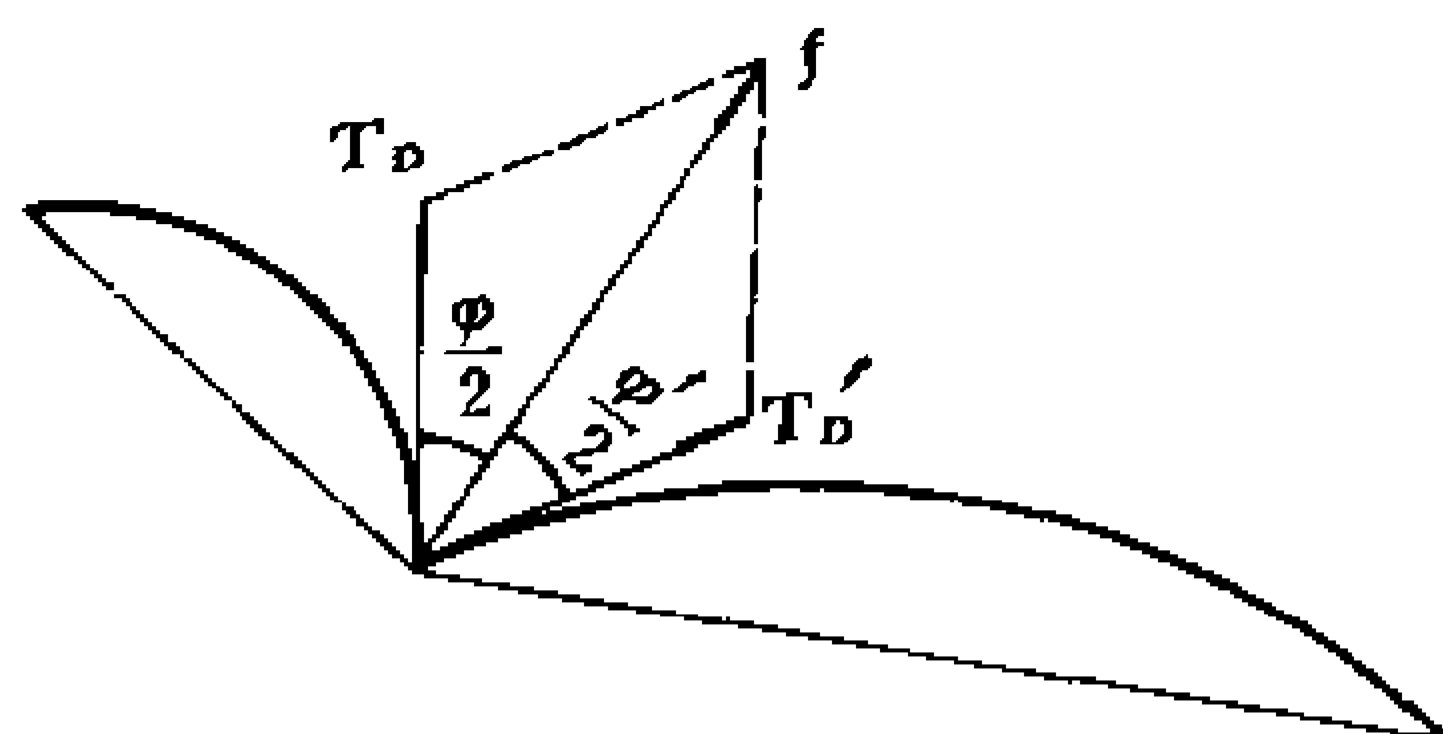


图 1-17　钉扎点两侧位错的线张力的合力倾向于使位错逃脱钉扎，继续向前运动

的钉扎强度大，则位错运动困难(反映在上图中是位错运动距离短). 在金属中加入合金元素以形成固溶原子(固溶强化)或高度弥散的第二相粒子(弥散强化)等强化材料的手段就是基于此原理.

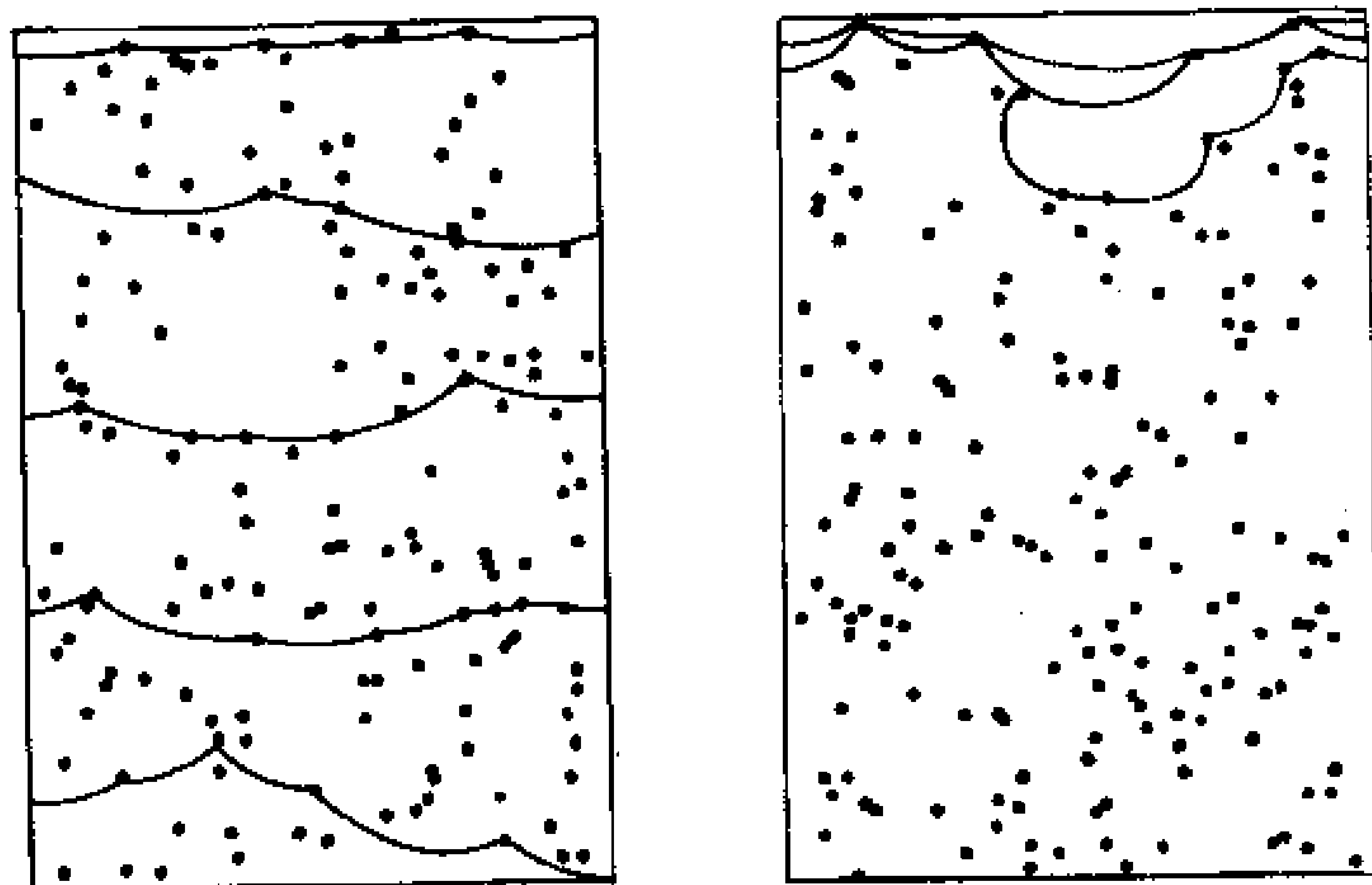


图 1-18　运行程序 1-4 DSLMOV 得到的位错穿越无规分布的弱障碍点阵列运动的图象. 脱钉角 $\varphi_c = 150°$，图上示出位错线从图中顶部出发，在外加切应力 $\tau_i = 20,25,30,35,40$(相对单位)时，依次到达的位置.(左图)

图 1-19　运行程序 1-4 DSLMOV 得到的位错穿越无规分布的强障碍点阵列运动的图象. 脱钉角 $\varphi_c = 30°$，图上示出位错线从图中顶部出发，在外加切应力 $\tau_i = 30,55,80$(相对单位)时，依次到达的位置.(右图)

程序 1-3　晶体中刃型位错滑移运动的演示

一、程序名:EDGDSL

二、功能

输入位错的柏格斯矢量、运动速度和介质的纵、横声波速度,计算在各向同性连续介质中刃型位错的时间有关的位移场,在屏幕上显示简单立方点阵中刃型位错滑移运动的原子图象.

三、原理

1. 无位错时,各原子处在正方格子的结点位置(IX,IY). 有刃型位错存在时,每原子的位置偏离平衡结点位置一个偏移量 u_x(IX,IY),u_y(IX,IY).

2. 采用(1 − 85)式,计算在某一时刻 t,刃型位错在(IX,IY)点产生的偏移量 u_x(IX,IY,t)和 u_y(IX,IY,t).

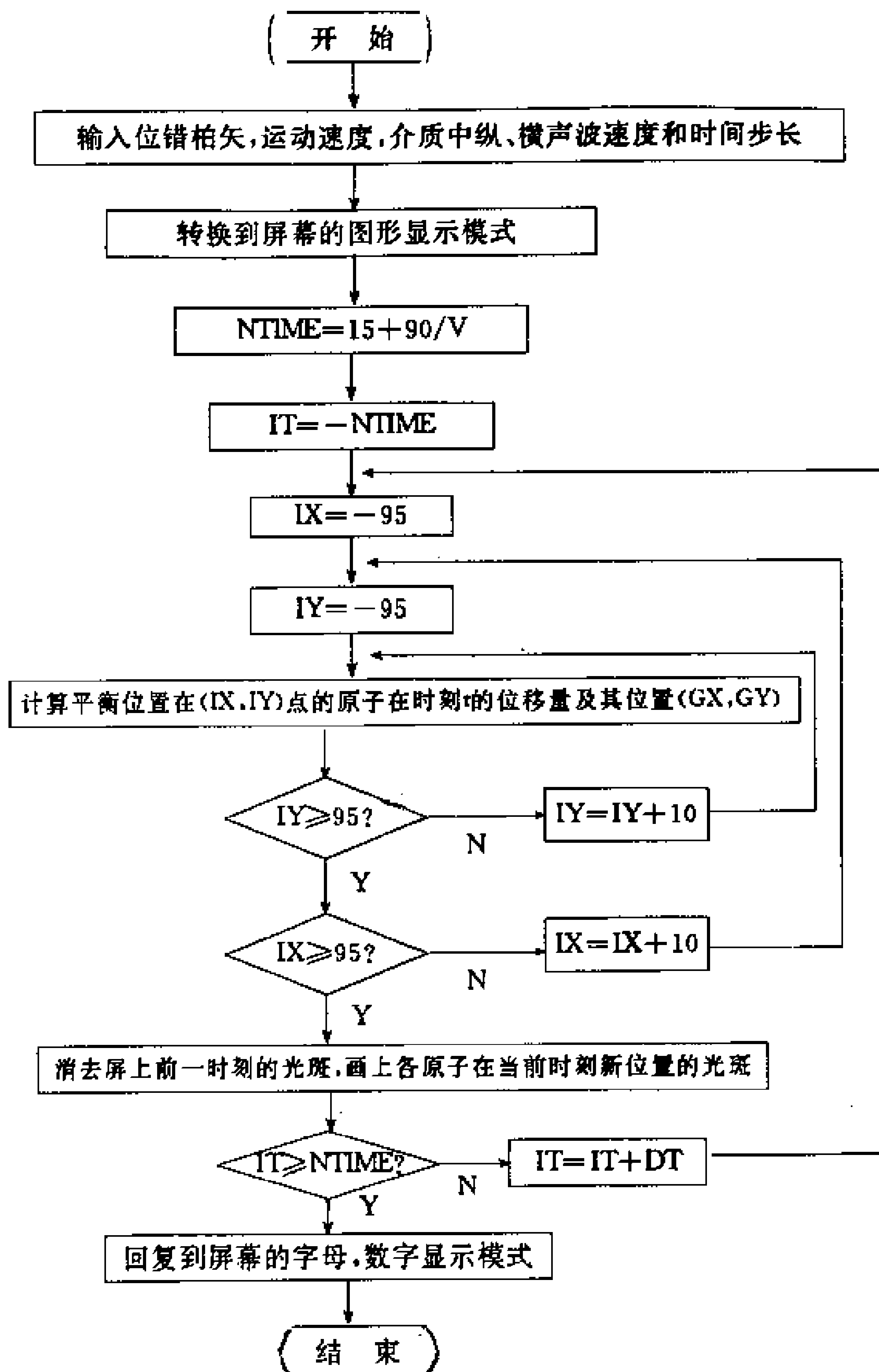
3. 在屏幕上,用白色光斑表示原子. 当位错以速度 v 运动时,在 t 时刻各原子的位置是 IX + u_x(IX,IY,t)和 IY + u_y(IX,IY,t). 每次对 t 增加一小量 Δt,计算在 $t+\Delta t$ 时刻原子的新位置. 在屏幕上消去上一时刻的光斑并画上当前时刻的光斑. 屏幕上就显示出简单立方晶体中刃型位错作滑移运动时的原子图象.

四、流程图 1 − 3

五、变量说明

* 为输入变量,取相对单位.

B*:柏格斯(Burgers)矢量 b.



流程图1-3

V'：位错运动速度 v. $0<v<1$.

CE*:介质中纵声波的速度 C_e,$C_e > v$.

CT*:介质中横声波的速度 C_t,$C_t > v$,$C_t < C_e$.

DT*:时间步长 Δt,$\Delta t \geqslant 1$.

IT:时刻 t.

IX,IY:晶体中原子的平衡位置的 x,y 坐标.

UX,UY:原子于 t 时刻在 x、y 方向偏离平衡位置的位移量 u_x,u_y.

GX(I,J),GY(I,J) 和 BX(I,J),BY(I,J):I = − 95,95;J = − 95,95. 第 I 列第 J 行的原子在当前时刻 t 和上一时刻($t-\Delta t$) 时的 x,y 坐标.

六、子程序说明

SCREEN(IC) 和 PLOT(IX,IY,IC):皆为在屏幕上画图用的汇编子程序,详细说明参见程序 7-7 SOLITN.

七、计算实例

输入柏格斯矢量 $b = 10$,位错运动速度 $v = 0.6$,晶体中纵、横声波速度 $C_e = 2$ 和 $c_t = 1$,时间步长 $\Delta t = 2(1 \leqslant \Delta t \leqslant 10)$. 屏幕上显示:在一个排成立方格子的原子阵列中,当一刃型位错从左向右穿过时,阵列上各原子的移动情况,见图 1-14.

程序运行时,采用人机对话方式,按屏幕提示以自由格式键入输入数据. 运行时在屏上显示刃型位错运动时的原子图象.

运行指令:EDGDSL

八、源程序:EDGDSL · FOR.

```
      PROGRAM EDGDSL
      INTEGER * 2 GX(21,21),GY(21,21),BX(21,21),
     /            BY(21,21)
      DATA PI/3.1415926/,IX0/150/,IY0/100/
      WRITE (*,'(" INPUT THE BURGERS ",
```

```
/     "VECTOR: b = "\)')
 READ (*,*) B
 WRITE (*,'(" INPUT VELOCITY OF MOVING"
/           , " EDGE DISLOCTION: v = "\)')
 READ (*,*) V
 WRITE (*,'(" INPUT VELOCITY OF "
/,"LONGITUDINAL SOUND - WAVE: Ce = "\)')
 READ (*,*) CE
 WRITE (*,'(" INPUT VELOCITY OF "
/   ,"TRANSVERSE SOUND - WAVE: Ct = "\)')
 READ (*,*) CT
 WRITE (*  ,'(" INPUT LENGTH OF TIME - "
/              ,"STEP: DT = "\)')
 READ (*,*) DT
 IF(DT.LE.1.0) DT = 1.0
 RT = SQRT(1 - V*V/CT/CT)
 RE = SQRT(1 - V*V/CE/CE)
 RE2 = RE*RE
 RT2 = RT*RT
 C1 = B*CT*CT/PI/V/V
 C2 = C1/2.0
 EE = 1.0 - V*V/2/CT/CT
 C3 = EE/RT
 CALL SCREEN(4)
 NTIME = INT(90.0/V) + 15
 DO 50 IT = - NTIME,NTIME + 10,INT(DT)
 L = 0
 DO 20 IX = - 95,95,10
 XX = FLOAT(IX) - V*FLOAT(IT)
 X4 = XX*XX
 L = L + 1
 M = 0
 DO 10 IY = - 95,95,10
 Y2 = FLOAT(IY)*FLOAT(IY)
 Z1 = RE*FLOAT(IY)
 Z2 = RT*FLOAT(IY)
 UX = C1*(ATAN2(Z1,XX) - EE*ATAN2(Z2,XX))
 UY = C2*(RE*ALOG(X4 + RE2*Y2) - C3*ALOG(X4 + RT2*Y2))
```

```
      I = IX0 + IX + INT(UX)
      J = IY0 - IY - INT(UY)
      M = M + 1
      IF ((I.GT.290).OR.(I.LT.5)) GOTO 10
      IF ((J.GT.190).OR.(J.LT.5)) GOTO 10
      GX(L,M) = I
      GY(L,M) = J
10    CONTINUE
20    CONTINUE
      DO 40 I = 1,20
      DO 30 J = 1,19
      CALL PLOT(BX(I,J),BY(I,J),0)
      BX(I,J) = GX(I,J)
      BY(I,J) = GY(I,J)
30    CALL PLOT(GX(I,J),GY(I,J),3)
40    CONTINUE
50    CONTINUE
      PAUSE '  '
      CALL SCREEN(2)
      STOP
      END
```

程序 1-4 位错线穿越无规障碍点的阵列运动的演示

一、程序名:DSLMOV

二、功能

输入随机障碍点阵列、脱钉角和外加切应力的值,在屏幕上显示晶体中的位错线在外加切应力作用下运动、被障碍物钉扎和脱钉的过程.

三、原理

1. 晶体周界、障碍物和位错线的显示：在屏幕上，用绿色线框显示所取晶体部分的周界. 用红色光斑显示无规障碍点阵列，每个障碍点的坐标由随机数发生器提供. 用白色线显示位错，随着程序运行，在屏幕上显示位错线穿越障碍物阵列运动的形态.

2. 位错线上障碍点顺序的链表表示：每一障碍点有一编号，位错运动时，钉扎位错的障碍点不断更换. 在程序运行时，需要对每一时刻位错线上的障碍点从右到左逐个编号，为此，引入链表指针 IP. 在链上，当前障碍点的地址码是 ICA（即数组 DS(I,J) 的序号 J），其坐标是 $x = \mathrm{DS}(1,\mathrm{ICA})$，$y = \mathrm{DS}(2,\mathrm{ICA})$；下一个障碍点的地址码为 IP(ICA)，其坐标为 $x = \mathrm{DS}(1,\mathrm{IP}(\mathrm{ICA}))$，$y = \mathrm{DS}(2,\mathrm{IP}(\mathrm{ICA}))$，余此类推. 到达链末端有 $\mathrm{IP}(\mathrm{I}) = -1$. 在位错线运动过程中，若遇到了新的障碍点，就将其插入链表中的相应位置.

3. 取镜象点使有限边界成为自由边界：为了消除所取晶体部分为有限带来的影响，对于位错线上紧挨左右两侧面边界的障碍点，在边界外侧取相应的镜象点补充到链表中. 这样，在运动过程中，位错线将始终与侧面边界垂直.

4. 位错弧的扩展运动：对于一段两端被障碍点钉扎的位错弧，当弧 $< \pi$ 且 $R > R_i$ 时，在外加切应力 τ_i 作用下，弧不断扩展，相应的曲率半径不断变小，直至遇到新的障碍点被钉扎住，或者是弧的曲率半径达到（1 − 93）式所示的临界值（$R = R_i$，R_i 为对应于与外加切应力 τ_i 平衡时位错弧的曲率半径）为止. 如果 R_i 等于或小于两钉扎点距离的一半（$R_i \leqslant \frac{D}{2}$），那么弧扩展时，会出现 $R = \frac{D}{2}$，则弧等于 π，位错弧继续不断扩展，其曲率半径 R 不断增大，直到遇到新的障碍点被钉扎住为止.

5. 位错线从障碍点脱钉：当一障碍点两侧的位错弧的切线间夹角 φ 小到如（1 − 95）式所示的脱钉角 φ_c 时，位错从此障碍点逃

脱，将位错线上的相应点取名为脱钉点．脱钉后，由于线张力，位错线继续前移，因而脱钉点也前移，可将脱钉点看作一个移动的"准障碍点"．脱钉点与左、右侧的紧邻障碍点各构成一个位错弧，此两弧不断扩展，直至溶合成以此两障碍点为端点的一个位错弧为止．如果在两弧扩展过程中，遇到新的障碍点则中途被钉扎住．

6. 不断重复上述 4 和 5 的两个过程，即位错线不断扩展、钉扎、脱钉，又扩展，直至位错线上各相邻障碍点间所形成的位错弧的线张力与外加切应力皆达到平衡为止．此即在屏幕上显示的在该外加切应力作用下，位错线穿越无规障碍点的阵列运动的过程．

四、流程图 1 — 4

1. 主流程图
2. 画弧和搜索新钉扎点部分：
3. 位错从障碍点脱钉部分

五、变量说明

* 为输入变量，取相对单位．

IXB1，IYB1，IXB2，IYB2，IC：所取晶体部分的边界线坐标，IC 为颜色码．

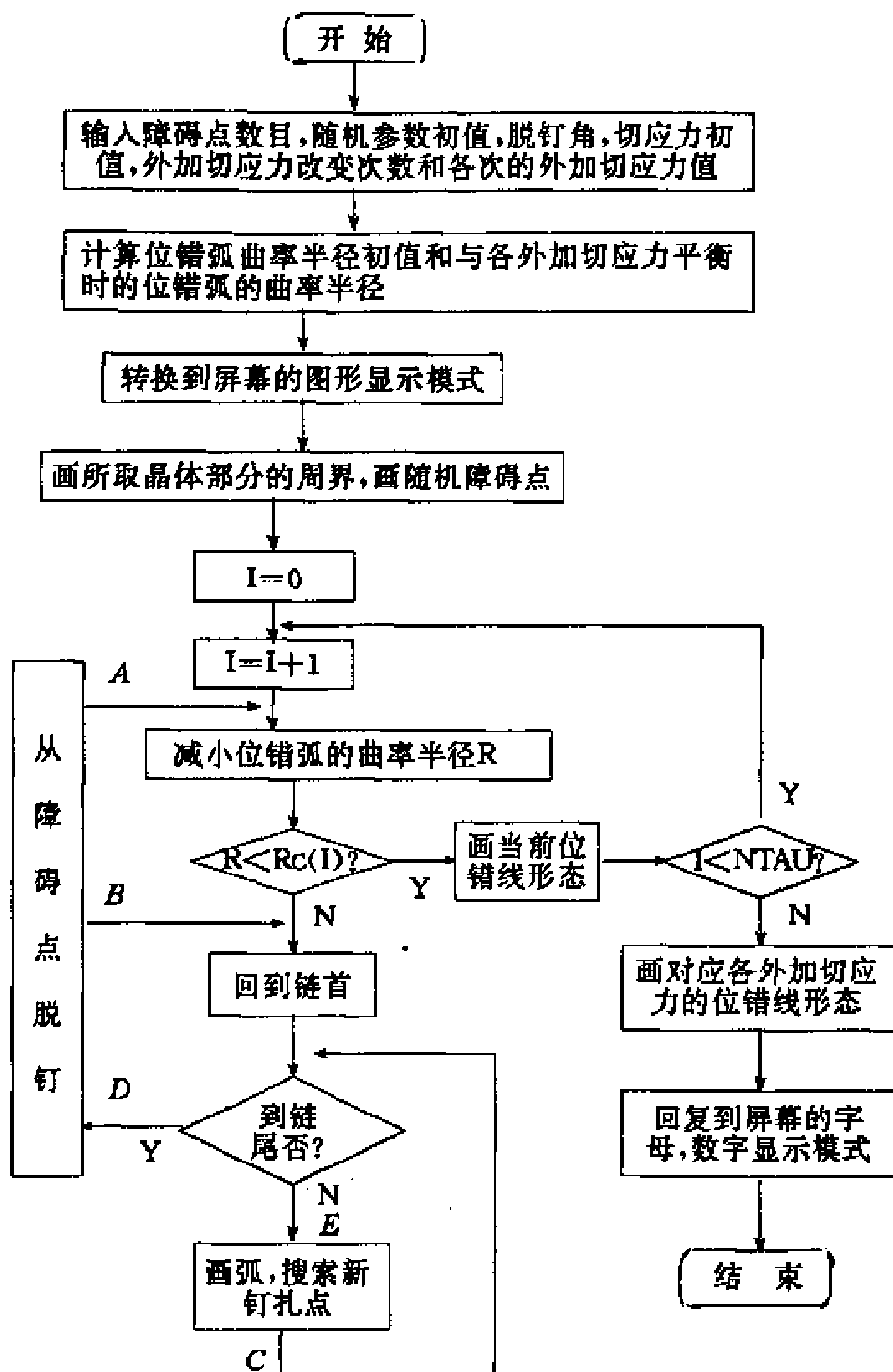
NOBS*：障碍点的总数．

IRAN*：随机数发生器的随机参量．在计算开始时赋初值．

RAND(L)：L＝1，2．随机数发生器输出的在0和1之间的随机数．每次产生一对，分别用于一个障碍点的 x，y 坐标．

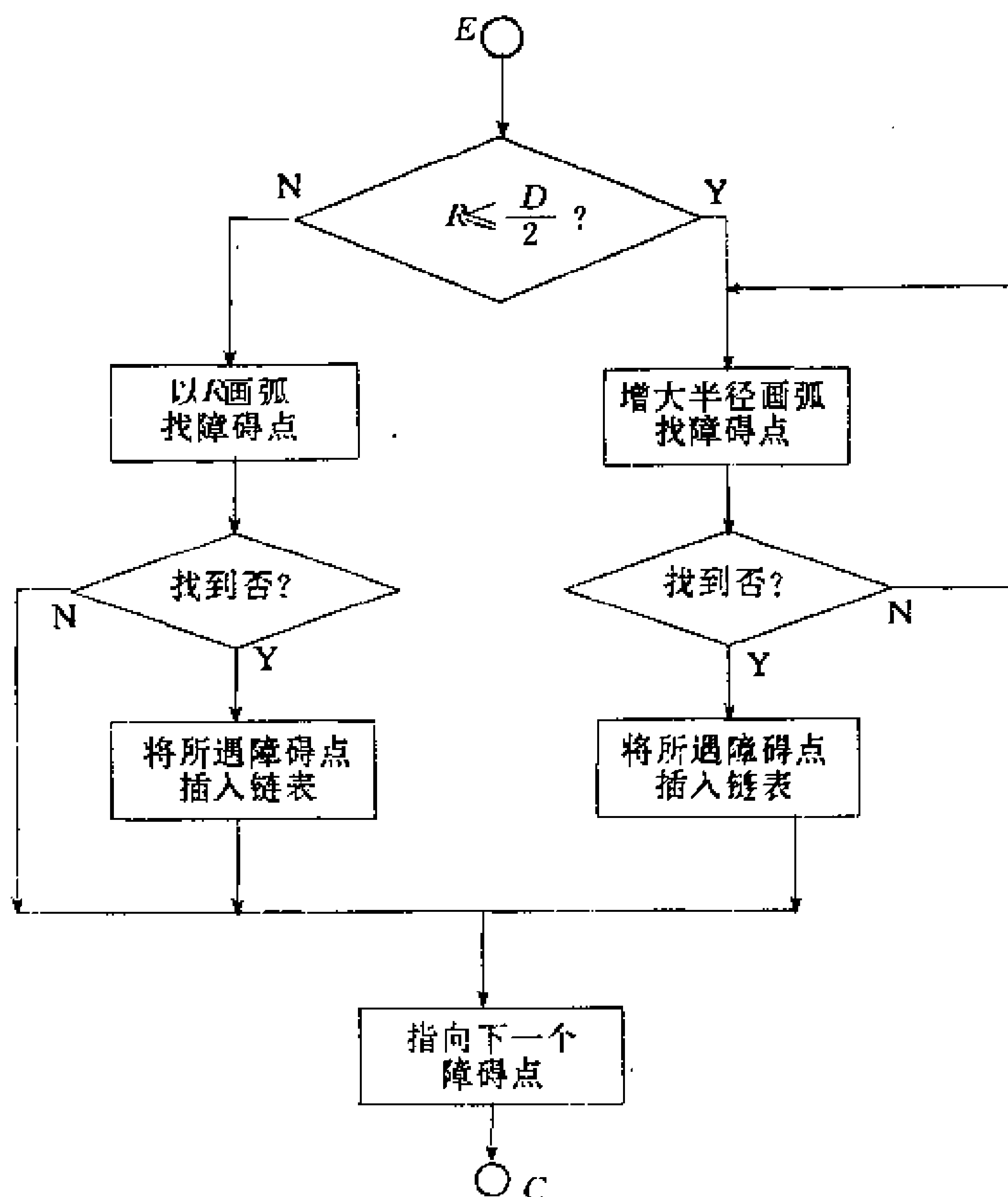
OX(I)，OY(I)：I＝1，NOBS，是第 I 个障碍点的坐标 x 和 y，由随机数发生器提供．其中 I＝1，2的两个障碍点坐标由程序给定，这是为了保证起始时位错线平直推进而设置的位错线最先遇到的两个障碍点．

DS(I，J)：I＝1，2分别为第 J 个障碍点的 x 和 y 坐标．前面定义的 OX(I)，OY(I)的障碍点编号 I 是按随机数产生的顺



流程图1－4(主流程图)

序编号．而 DS(I,J)的障碍点编号 J 是在位错线运动过程中，不断将遇到的障碍点插入位错线上原来的障

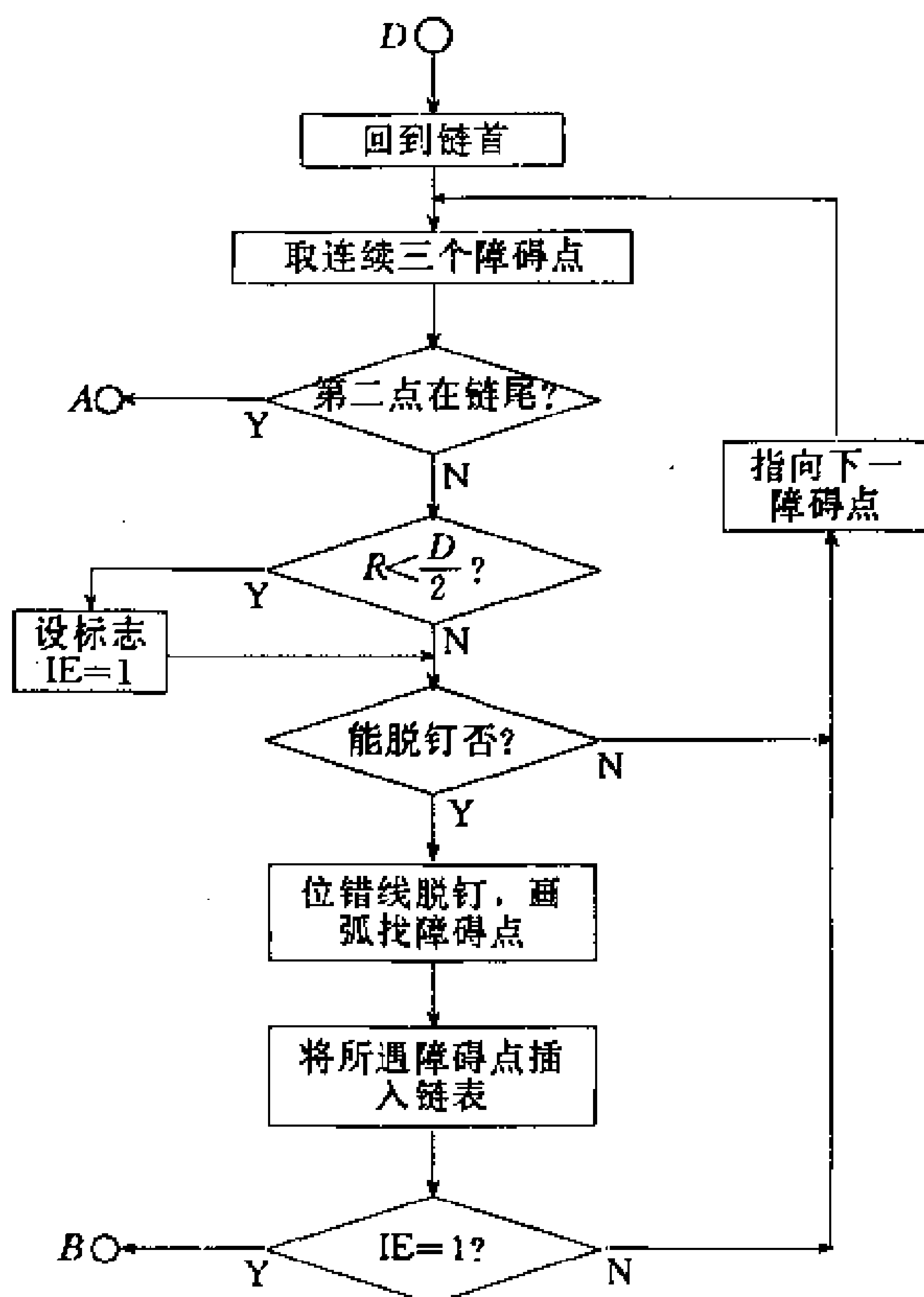


流程图1－4(画弧和搜索新钉扎点部分)

碍点序列中相应位置得到的新编号.开始时对 DS(I,J),I＝1,2和 J＝1,2赋初值,以此作为初始位错线两端点的坐标.

IP(I):I＝1,2⋯.链表指针,将某一时刻位错线上的障碍点按从右到左的顺序编号.形成链表.

DMIN:为消除模型中所取晶体部分的宽度为有限值的影响,规定对于紧挨侧面边界且与边界距离小于 DMIN 的障碍点皆取镜象点(即在边界外侧补充障碍点)以保证位



流程图1－4(位错从障碍点脱钉部分)

错线垂直于边界.

FAIC*:脱钉角 φ_c,单位:度.

TAUO*:位错线弯曲产生的切应力. 开始时,赋一初值 τ_0. 相对单位.

NTAU*:取外加切应力的值的个数,使做一次计算机实验时,能观察到在不同外加切应力作用下位错的线运动情况.

TAU(I):I=1,NTAU. 第I个外加切应力的值 τ_i. 应取 TAU(I+1)>TAU(I),相对单位.

RTAU(I):I=1,NTAU. 是与外加切应力 τ_i 平衡时位错弧的曲率半径 $R_i=\frac{1000}{\tau_i}$,相对单位.

R:当前两障碍点间位错弧的曲率半径. 开始时取一初值 $R_0=\frac{1000}{\tau_0}$. 相对单位.

D:位错线上当前两相邻障碍点间距离.

IE:标志参数,当 $R\leqslant\frac{D}{2}$,即位错线弯曲到半圆形而成为不稳定状态,因此继续扩展,此时记 IE=1;当 $R>\frac{D}{2}$时,IE=0.

X,Y:位错运动时找到的障碍点坐标. 当未找到障碍点时,记 X=−1.

六、子程序说明

1. BRAND(IY,RAND)

随机数发生器. 输入随机参数 IY,输出0至1间的随机数 RAND.

2. ARC(x1,y1,x2,y2,R,IRD,ISTOP,x,y)

在两障碍点(x_1,y_1)和(x_2,y_2)之间画半径为 R 的圆弧. 当 IRD 取1时,有 $R>\frac{D}{2}$,弧$\geqslant\pi$. 当弧接触框的下侧(相当于位错跑出晶体)时,ISTOP=−1,否则为0. 如弧上遇到新障碍点,输出其坐标(x,y);如未遇到,则输出 $x=-1$.

3. CO(x1,y1,x2,y2,R,IRD,x,y)

找两障碍点(x_1,y_1)和(x_2,y_2)之间,半径为 R 的圆弧的圆心(x,y)

4. ARCL(x1,y1,x2,y2,R)

计算两障碍点(x_1,y_1)和(x_2,y_2)之间,半径为 R 的圆弧的弧长.

5. DWARC(x1,y1,x2,y2,R,IRD,IC)

在两障碍点(x_1,y_1)和(x_2,y_2)之间，以半径为R在屏上画弧. IC为光斑的颜色码. IC=0表示黑色，用于消去上次在屏上画出的弧.

6. SCREEN,PLOT,GET皆为在屏幕上画图用的汇编子程序. 详细说明参见程序7-7 SOLITN

七、计算实例

给定一个无规障碍的点阵列(即输入NOBS=200,IRAN=50)，模拟在弱钉扎情况下(输入FAIC=150)，初始曲率半径为R_0的位错线(输入相应的位错线张力TAUO=5)在NTAU(=5)个相继增加的外加切应力(TAU(I)=20,25,30,35,40)的作用下，位错线的运动情况. 在屏上可以观察到在外加切应力作用下，位错线弯曲、扩展、向前运动，当遇到障碍点时就被钉扎住，而当障碍点两侧位错弧的夹角小于脱钉角时就从障碍点脱钉，继续扩展向前运动. 如此反复，直到整条位错线上被障碍点分割成的各段弧的线张力，皆与外加切应力平衡时才停止运动. 此时，程序自动取用下一个外加切应力值继续运行. 在此比前一个更大的外加切应力作用下，位错线继续扩展运动，又反复经历钉扎和脱钉的过程，直至到达新的平衡位置. 最后，屏上显示在指定的各个外加切应力的值时，在相应的各个平衡位置位错线的形态，如图1-18所示. 从图可见，由于是弱钉扎，位错线近于平直推进.

再模拟在强钉扎情况下位错线穿越无规障碍点阵列运动的情况，此时NOBS=200,IRAN=55,脱钉角FAIC取30,其它值可取TAUC=5,NTAU=3,TAU(I)=30,55,80. 结果见图1-19，从图可见，由于是强钉扎，位错线最后形成一个向前的突起.

本程序运行时，采用人机对话方式，按屏幕提示以自由格式键入输入数据. 运行时在屏幕上显示位错线穿越无规障碍点阵列的运动图象，并自动输出一个数据文件DSDATA，记录外加切应力

依次取不同值时，位错线上相邻障碍点对的坐标及其间位错弧的曲率半径，供最后显示对应于各个外加切应力的位错线的平衡形态时调用和备查.

运行指令：DSLMOV

八、源程序：DSLMOV. FOR

```
                    PROGRAM DSLMOV
      COMMON XX1,XX2,YY1,YY2,RR
      DIMENSION DS(2,400),IP(400),OX(400),
     /           OY(400),TAU(10),RTAU(10)
      REAL * 8 RAND(2)
      INTEGER OX,OY
      DATA IXB1,IYB1,IXB2,IYB2,IC/50,18,150,199,1/
      DATA OX(1),OY(1),OX(2),OY(2)/62,25,137,25/
      DATA DS(1,1),DS(2,1),DS(1,2),DS(2,2)/
     /     51.0,22.0,149.0,22.0/
      DATA DMIN/20./,PI/3.1415926/,IP(1),IP(2)/2,-1/
      DIST(X1,Y1,X2,Y2)=SQRT((X1-X2)*(X1-X2)
     /                   +(Y1-Y2)*(Y1-Y2))
      ISTOP=0
      IPR=3
      XX1=1.0
      XX2=30.0
      YY1=1.0
      YY2=1.0
      RR=20.0
      OPEN (6,FILE='OUT')
      WRITE(*,'(" INPUT THE NUMBER OF OBSTACLES"
     /,"AND RANDOM PARAMETER: NOBS,IRAN =   "\)')
      READ(*,*) NOBS,IRAN
      WRITE(*,'(" INPUT FAIC,TAU0,NTAU,",
     /   "TAU(I) = "\ )')
      READ(*,*) FAIC,TAU0,NTAU,(TAU(I),I=1,NTAU)
      EA=PI*(1.0-FAIC/180.0)
      R=1000.0/TAU0
      DO 10 I=1,NTAU
```

```
10      RTAU(I)=1000.0/TAU(I)
        CALL SCREEN(4)
        DO 20 I=IXB1,IXB2
        CALL PLOT(I,IYB1,IC)
20      CALL PLOT(I,IYB2,IC)
        DO 30 I=IYB1,IYB2
        CALL PLOT(IXB1,I,IC)
30      CALL PLOT(IXB2,I,IC)
        DO 40 I=3,NOBS
        CALL BRAND(IRAN,RAND)
        OX(I)=IDINT(RAND(1)*FLOAT(IXB2-IXB1-5))+53
40      OY(I)=IDINT(RAND(2)*FLOAT(IYB2-IYB1+8))+27
        DO 50 I=1,NOBS
        IF(OY(I).GE.199) GO TO 50
        CALL PLOT(OX(I),OY(I),2)
50      CONTINUE
        I=0
70      I=I+1
80      R=R*0.99
        IF (R.LT.RTAU(I)) GO TO 170
90      ICA=1
        DO 100 II=1,NOBS
        IF(OY(II).GE.199) GO TO 100
        CALL PLOT(OX(II),OY(II),2)
100     CONTINUE
110     IF (IP(ICA).EQ.-1) GO TO 130
        IF (IP(1).NE.2) THEN
         IF ((DS(1,IP(1))-50.0).LT.DMIN) THEN
            DS(1,1)=100.0-DS(1,IP(1))
            DS(2,1)=DS(2,IP(1))
         ENDIF
        ENDIF
        IF (IP(ICA).EQ.2) THEN
         IF ((150.0-DS(1,ICA)).LT.DMIN) THEN
            DS(1,2)=150.0+DJ
            DS(2,2)=DS(2,ICA)
         ENDIF
        ENDIF
```

```
      X1=DS(1,ICA)
      Y1=DS(2,ICA)
      ICB=IP(ICA)
      X2=DS(1,ICB)
      Y2=DS(2,ICB)
      DD=DIST(X1,Y1,X2,Y2)/2.0
      IF (R.LE.DD) THEN
       RE=DD
120   RE=RE/0.99
      CALL ARC(X1,Y1,X2,Y2,RE,2,ISTOP,X,Y)
      IF (ISTOP.EQ.-1) GO TO 170
      IF (X.EQ.-1.0) GO TO 120
      IP(IPR)=ICB
      DS(1,IPR)=X
      DS(2,IPR)=Y
      IP(ICA)=IPR
      IPR=IPR+1
      ELSE
      CALL ARC(X1,Y1,X2,Y2,R,1,ISTOP,X,Y)
        IF (ISTOP.EQ.-1) GO TO 170
      IF (X.NE.-1.0) THEN
      IP(IPR)=ICB
      DS(1,IPR)=X
      DS(2,IPR)=Y
      IP(ICA)=IPR
      IPR=IPR+1
      ENDIF
      ICA=IP(ICA)
      ENDIF
      GO TO 110
130   ICA=1140    CONTINUE
      ICN1=IP(ICA)
      IF (ICN1.EQ.-1) GO TO 80
      ICN2=IP(ICN1)
      IF (ICN2.EQ.-1) GO TO 80
      IE=0
      X1=DS(1,ICA)
      Y1=DS(2,ICA)
```

```
      X2=DS(1,ICN1)
      Y2=DS(2,ICN1)
      X3=DS(1,ICN2)
      Y3=DS(2,ICN2)
      CALL CO(X1,Y1,X2,Y2,R,1,X01,Y01)
      CALL CO(X2,Y2,X3,Y3,R,1,X02,Y02)
      A1=ATAN2(Y01-Y2,X01-X2)
      A2=ATAN2(Y02-Y2,X02-X2)
      IF (A2.LT.A1) A2=A2+2.0*PI
      AJ=A2-A1
      IF (AJ.GT.EA) THEN
       ICB=ICA
     IP(ICA)=ICN2
150   AC1=ARCL(X1,Y1,X2,Y2,R)
      AC2=ARCL(X2,Y2,X3,Y3,R)
      DJ=DIST(X1,Y1,X3,Y3)/2.0
      IF(DJ.GT.R) THEN
        X0=(X1+X3)/2.0
          Y0=(Y1+Y3)/2.0
          AC3=DJ*PI
          IE=1
       ELSE
        CALL CO(X1,Y1,X3,Y3,R,1,X0,Y0)
        AC3=ARCL(X1,Y1,X3,Y3,R)
      ENDIF
      A=Y1-Y0
      B=X1-X0
      A=ATAN2(A,B)
      B=AC1/(AC1+AC2)*AC3/R
      A=A-B
      XL=R*COS(A)+X0
      YL=R*SIN(A)+Y0
      DL2=(XL-X2)*(XL-X2)+(YL-Y2)*(YL-Y2)
      DL2=SQRT(DL2)
      A=YL-Y2
      B=XL-X2
      A=ATAN2(A,B)
      SR=SIN(A)
```

```
      CR=COS(A)
      DL=0.0
160   YO=DL * SR+Y2
      XO=DL * CR+X2
      CALL ARC(X1,Y1,XO,YO,R,1,ISTOP,X,Y)
        IF (ISTOP.EQ.-1) GO TO 170
      IF (X.NE.-1.0) THEN
        IAN=IP(ICB)
        IP(IPR)=IAN
        DS(1,IPR)=X
        DS(2,IPR)=Y
        X1=X
        Y1=Y
        IP(ICB)=IPR
        ICB=IPR
        IPR=IPR+1
        X2=XO
        Y2=YO
        GO TO 150
      ENDIF
      CALL ARC(XO,YO,X3,Y3,R,1,ISTOP,X,Y)
        IF (ISTOP.EQ.-1) GO TO 170
      IF (X.NE.-1.0) THEN
        IP(IPR)=IP(ICB)
        DS(1,IPR)=X
        DS(2,IPR)=Y
        X3=X
        Y3=Y
        IP(ICB)=IPR
        IPR=IPR+1
        X2=XO
        Y2=YO
      GO TO 150
      ENDIF
      DL=DL+1.0
      IF (DL.LE.DL2) GO TO 160
      IF(IE.NE.0) GO TO 90
      ENDIF
```

```
      ICA=IP(ICA)
      GO TO 140
170   CONTINUE
      ICA=1
180   IF (IP(ICA).EQ. -1) GO TO 200
      X1=DS(1,ICA)
      Y1=DS(2,ICA)
      X2=DS(1,IP(ICA))
      Y2=DS(2,IP(ICA))
      CALL DWARC(X1,Y1,X2,Y2,R,1,3)
      WRITE(6,190) X1,Y1,X2,Y2,R
190   FORMAT(1X,5F8.2)
      ICA=IP(ICA)
      GO TO 180
200   CONTINUE
      IF(ISTOP.EQ. -1) GO TO 210
      IF(I.LT.NTAU) GO TO 70
210   CLOSE (6)
      OPEN(6,FILE='OUT')
220   READ(6,190,END=230) X1,Y1,X2,Y2,R
      CALL DWARC(X1,Y1,X2,Y2,R,1,3)
      GO TO 220
230   CLOSE(6)
      DO 240 I=1,NOBS
      IF(OY(I).GE.199) GO TO 240
      CALL PLOT(OX(I),OY(I),2)
240   CONTINUE
      IF(ISTOP.NE. -1) GO TO 260
      DO 250 I=IXB1,IXB2
250   CALL PLOT(I,IYB2,3)
260   CONTINUE
      PAUSE ' '
      CALL SCREEN(2)
      STOP
      END
      SUBROUTINE ARC(X1,Y1,X2,Y2,R,IRD,ISTOP,X,Y)
      INTEGER GET
      COMMON XX1,XX2,YY1,YY2,RR
```

```
      DIST(X1,Y1,X2,Y2)=SQRT((X1-X2)*(X1-X2)
     /                      +(Y1-Y2)*(Y1-Y2))
      CALL DWARC(XX1,YY1,XX2,YY2,RR,IRD,0)
      X=-1.0
      CALL CO(X1,Y1,X2,Y2,R,IRD,X0,Y0)
      A=Y1-Y0
      B=X1-X0
      A1=ATAN2(A,B)
      A=Y2-Y0
      B=X2-X0
      A2=ATAN2(A,B)
      IF (A1.LT.A2) A1=A1+2.0*3.1415926
      DA=1.0/R
      N=INT((A1-A2)/DA)
      A=A2
      DO 20 I=1,N
      IX=INT(R*COS(A)+X0)
      IY=INT(R*SIN(A)+Y0)
      IF (IY.LT.199) GO TO 10
      ISTOP=-1
      RETURN
10    CONTINUE
      IG=GET(IX,IY)
      IF (IG.EQ.2) THEN
        X=IX
        Y=IY
        DJ1=DIST(X,Y,X1,Y1)
        DJ2=DIST(X,Y,X2,Y2)
        IF (DJ1.LT.1.0.OR.DJ2.LT.1.0) X=-1.0
        GO TO 30
      ENDIF
      IF(IX.GT.50.AND.IX.LT.150) CALL PLOT(IX,IY,3)
20    A=A+DA
30    CONTINUE
      XX1=X1
      XX2=X2
      YY1=Y1
      YY2=Y2
```

```
      RR=R
      RETURN
      END
        FUNCTION ARCL(X1,Y1,X2,Y2,R)
      D2=(X1-X2)*(X1-X2)+(Y1-Y2)*(Y1-Y2)
      A=1.0-D2/2.0/R/R
      ARCL=R*ACOS(A)
      RETURN
      END
        SUBROUTINE DWARC(X1,Y1,X2,Y2,R,IRD,IC)
      CALL CO(X1,Y1,X2,Y2,R,IRD,X0,Y0)
      A=Y1-Y0
      B=X1-X0
      A1=ATAN2(A,B)
      A=Y2-Y0
      B=X2-X0
      A2=ATAN2(A,B)
      IF (A1.LT.A2) A1=A1+2.0*3.1415926
      DA=1.0/R
      N=INT((A1-A2)/DA)
      A=A2
      DO 10 I=1,N
      IX=INT(R*COS(A)+X0)
      IY=INT(R*SIN(A)+Y0)
      IF(IX.LT.150.AND.IX.GT.50) CALL PLOT(IX,IY,IC)
      A=A+DA
10    CONTINUE
      RETURN
      END
        SUBROUTINE CO(X1,Y1,X2,Y2,R,IRD,X,Y)
      D2=(X1-X2)*(X1-X2)+(Y1-Y2)*(Y1-Y2)
      ANGEL=ATAN2((Y2-Y1),(X2-X1))+(-1.0)
     /        **IRD*3.1415926/2.0
      DX=(X1+X2)/2.0
      DY=(Y1+Y2)/2.0
      S=SQRT(ABS(R*R-D2/4.0))
      X=S*COS(ANGEL)+DX
      Y=DY+S*SIN(ANGEL)
```

```
      RETURN
      END
         SUBROUTINE BRAND(IY,RAND)
      REAL * 8 HALFM,AMTWO,AIY,S,RAND(2)
      DO 60 I=1,2
      M=1
10    M2=M
      IF(M.LE.4194303) GO TO 20
      AMTWO=2.D0 * (FLOAT(M)+1.D0) * 1.D-7
      M=IDINT((AMTWO-1.D0) * 1.D7)
      GO TO 30
20    M=2 * M2
30    IF (M.GT.M2) GO TO 10
      HALFM=M2
      IA=8 * IDINT(HALFM * 3.141592653589793D0/32.D0)+5
      IC=2 * IDINT(HALFM * (0.5D0-DSQRT(3.D0)/6.D0))+1
      MIC=(M2-IC)+M2
      S=0.5/HALFM
      IF(IY.LE.8388606/IA) GO TO 40
      AIY=FLOAT(IA) * FLOAT(IY) * 1.D-7
      IY=IDINT((AIY-IDINT(AIY)) * 0.8388606 * 1.D7)
      GO TO 50
40    IY=IY * IA
50    IF (IY.GT.MIC) IY=(IY-M2)-M2
      IY=IY+IC
      IF (IY/2.GT.M2) IY=(IY-M2)-M2
      IF (IY.LT.0) IY=(IY+M2)+M2
60    RAND(I)=FLOAT(IY) * S
      RETURN
      END
```

九、注意

1. 程序运行时取出位错线运动过程中所遇到的障碍点的任务，是借助于检查位错线上各点的颜色码来实现的，故显示障碍点的光斑必须与显示位错线的光斑的颜色不同（本程序中，前者为红色，后者为白色）。所以，本程序只能在有彩色显示器的微机上工

作.

2. 由于屏幕上光点数目的限制，所取晶体部分不够大，无规障碍点不够多，位错线上某些部分钉扎点的密度过大……. 这些因素给程序的输入参数的选取带来一定限制.

参考文献

[1] 黄昆编著. 固体物理学. 北京：人民教育出版社，1979.

[2] 方俊鑫，陆栋主编. 固体物理学. 上海科技出版社，1980.

[3] C. Kittel，Introduction to Solid State Phyrics，Chapts. 1 and 2，5th ed.，John Wiley & Sons，Inc，1976.

[4] 周公度. 结构化学基础. 北京大学出版社，1989.

[5] 金莉丽，陈树康. BASIC 物理化学微型机计算程序. 武汉：华中工学院出版社，1985.

[6] W. T. Read，Dislocation in Crystals，McGraw-Hill 1952.

[7] M. J. Whelan，P. B. Hirsch et al.，proc. Roy. Soc. A240 (1957)524.

[8] F. R. N. Nabarro，Theory of Crystal Dislocations，Oxford，1967.

[9] F. R. N. Nabarro，Solution and precipitation hardening，in The physics of Metals，2，Defects，ed by P. B. Hirsch，Cambridge Univ. press，London，1975.

[10] 相顺华著. 晶体位错理论基础，第一卷，第二章、第六章，科学出版社，1988.

[11] 冯端等著，金属物理学，第一卷. 第七章，科学出版社，1987.

[12] P. B. Hirsch(ed.)，The physics of Metals，2. Defects，Cambridge Univ. press，london. 1975.

[13] J. P. Hirth and J. Lothe，Theory of Dislocations，Mc-

Graw-Hill New York,1968.

[14] 周如松主编,徐约黄,王绍岑编著.金属物理中册.北京:高等教育出版社,1992.

第二章　准晶、非晶和液态的结构

人们逐渐认识到，物质的各种物理性质与它们的微观结构密切相关. 准晶、非晶和液态材料也不例外，要对它们各种性能有比较深入的认识，首先必须研究它们的结构.

人们对准晶、非晶、液态材料结构的认识，远不如对晶体结构的认识那样深入. 对它们的结构研究从手段到方法都还处在发展之中.

近两个世纪以来，物理学家一直认为世界上存在的固体不是晶体就是非晶体. 准晶体的发现是凝聚态物理的重大突破之一，这一进展给物理学家，特别是晶体学家和固体理论学家提出了新课题. 经典晶体学的研究告诉我们，由于受周期性的限制，无论是 14 种布拉非点阵还是 230 种费德洛夫空间群，均不允许有 5，7，8，10 次旋转对称轴. 现在实验表明，含有 5 次对称轴的二十面体新相确实存在. 不过它的结构只有取向有序而无平移周期，故被称为准晶体. 目前物理学家把准晶体看作是具有周期性的高维空间晶体在三维(或二维，一维)空间的投影. 从而巧妙地克服了"准晶无平移周期"给理论计算带来的困难.

对于非晶体，点阵概念完全失去意义，目前常用的描述非晶态微观结构的方法，是用结构因数和分布函数统计地描述.

液体也是一种无序状态，不过它的近邻有序范围比非晶固体更小，对液态金属与合金结构的描述方法基本同于非晶固体.

本章主要讨论准晶、非晶和液态这些无周期性物质的结构.

§2.1 准晶的结构描述

1984年,D. Shechtman等人报导了急冷的Al-Mn的约2μm大小的一些晶粒,具有与晶格平移周期性不相容的二十面体点群对称性.当倾动样品至不同取向,选区电子衍射图可清楚地显示二次、三次和五次对称,衍射斑点明锐,相应各带轴间的夹角关系与二十面体点群I和I_d各轴之间的夹角关系相符.我们知道,晶体点阵的平移周期性,不允许有五次对称,即不能不留空隙地用五边形铺满平面,同样也不能用具有五次对称轴的二十面体,不留空隙地填满三维空间.因此,二十面体相不是服从传统晶体学规律的晶体.Levin等称之为准晶二十面体相或简称准晶相.

准晶相物质出现后,人们就准晶是否是一个新相引起了激烈的争论.先后提出了多重孪晶、二十面体玻璃和准晶模型.随着研究不断深入,电子显微镜、X射线衍射和场离子显微镜的研究证明,二十面体相不是含多重孪晶的规则晶体;明锐的布拉格衍射峰也排除了二十面体玻璃之说.

对准晶的研究结果表明:(1)准晶是一种介于非晶和晶体之间的新的有序结构;(2)准晶具有准周期长程平移序;(3)准晶具有长程取向序.

准晶发现后,短时间内研究工作就取得了很大进展.除三维二十面体准晶相外,人们还相继发现了具有十次、十二次和八次旋转对称性的准晶体,它们都是二维准晶:在垂直于该旋转轴的二维空间里呈准周期性,沿旋转轴则具有周期性.含有准晶的合金,已增加到了数十种.准晶的制备方法,到目前为止主要有两种:第一种是将熔融液态合金急冷固化形成,这是传统上制取非晶条带的方法,准晶是以成核长大的方式形成的,大部分已发现的准晶均是用这种方法形成;第二种是用固态反应的方法生成,如相互交替层膜或共沉积固体用离子束混合而形成,或将固溶体使用磁控溅射或

激光熔融处理，也可用等离子体蒸发方法形成. 人们还围绕准晶的形成机制、相变过程以及晶态、准晶、非晶三者之间的关系进行了广泛深入的研究. 另外，也开展了准晶的电子态、物理性质等方面的研究工作.

现在准晶研究仍是处在发展过程中，从理论上来讲还不成熟，在二十面体相发现之初，人们就开始构造各种模型，以解释二十面体相的结构. 早期的以二十面体为基本结构单元进行堆积的各种模型，基本上已被放弃；以 Penrose 拼砌为出发点构造各种模型的方法，由于用投影可以计算其结构因数，目前常为人们采用.

本节只讨论二十面体准晶的投影描述及其衍射花样的计算机模拟. 至于密度波描述的方法就不作介绍了.

2.1.1 二十面体准晶相(I 相)的投影描述

投影方法首先被 De Bruijn 采用，他从五维空间的立方格子投影到二维空间以得到平面 Penrose 拼砌. 其后，这种方法被 Kramer，Elser 等引用，以描述准晶二十面体相. 人们从数学上已经证明了 Penrose 拼砌构成的格子可以从多维正方格子按一定条件向低维投影而得到. 从六维超立方格子向三维投影可得到三维 Penrose 拼砌；从四维超立方格子向二维投影可得到二维 Penrose 拼砌；而从二维正方格子向一维投影可得到一维 Fibonacci 结构，即一维准晶链.

为便于理解，首先讨论由二维空间向一维空间投影，构成一维准晶的方法.

一、一维准晶(Fibonacci 结构)

设有二维正交坐标系 x^1，x^2，其基矢为 e^1，e^2，模为 1，所构成的二维正方点阵示于图 2-1. 将其阵点坐标表述为 $n = (n^1, n^2)$，式中 n^1，n^2 均为整数. 若将坐标系转动 α 角，得到新的坐标系 $x_\parallel$ 和 $x_\perp$. 再作一平行于 $x_\parallel$ 子空间的直线 $L(x_0)$. 取图上每个正方形的左下

角的顶点为该正方形的代表点，将那些与直线 $L(x_0)$ 有公共点的正方形的代表点向 $x_{\parallel}$ 子空间投影. 当 tgα 为无理数时，这些投影点就形成准晶格点. 令 $C(n)$ 代表编号为 $n=(n^1,n^2)$的正方形，用数学式表述为：

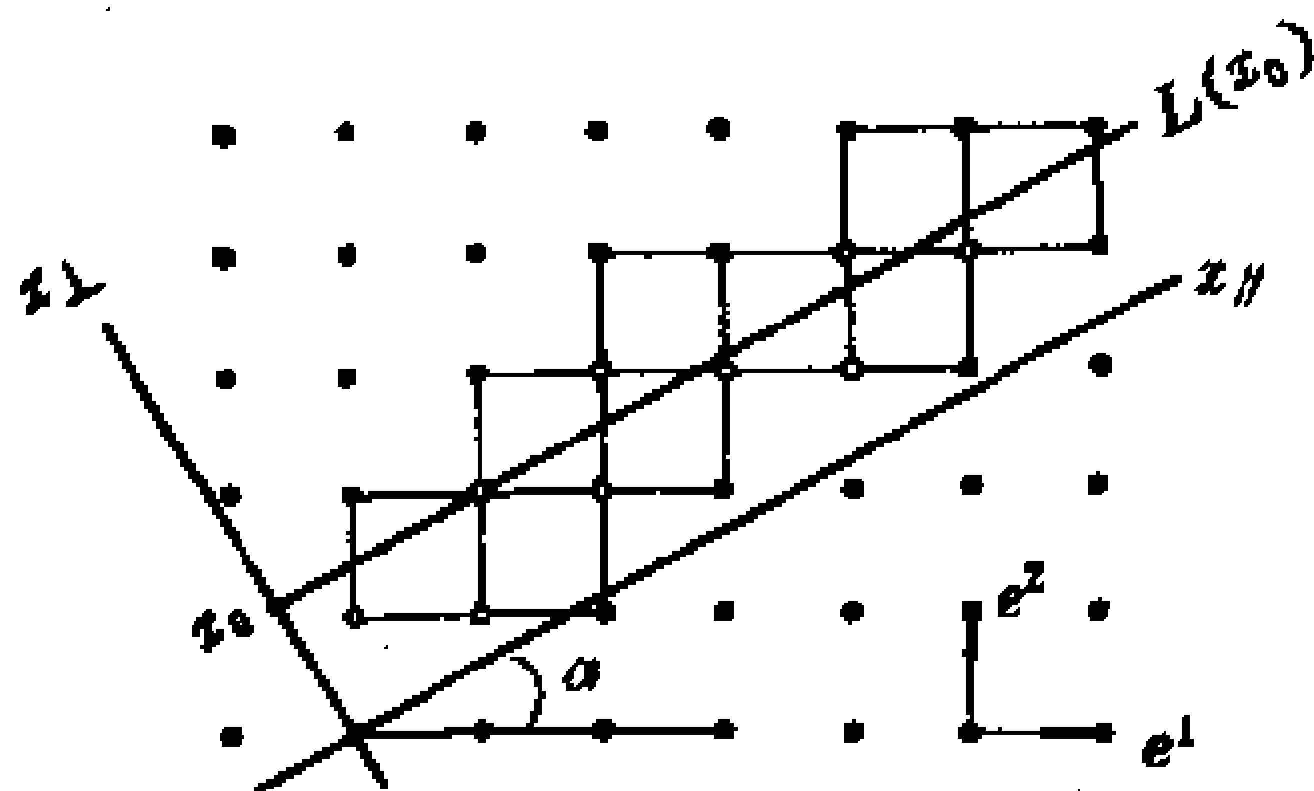


图 2-1 $\varphi(x_0)$ 的构成

$$C(n)=\{(x^1,x^2)\,|\,x^1[n^1,n^1+1)\text{和}\ x^2\in[n^2,n^2+1)\} \qquad (2-1)$$

与直线 $L(x_0)$相交的正方形的代表点的集合为：

$$\varphi(x_0)=\{n\,|\,L(x_0)\cap C(n)\neq 0\} \qquad (2-2)$$

即所有属于 $\varphi(x_0)$的正方形的代表点才可向 $x_{\parallel}$ 子空间投影. 这样在 $x_{\parallel}$ 空间内就得到非周期排布的投影点，当 tg $\alpha=\frac{1+\sqrt{5}}{2}$（黄金分割比）时，投影点为 Fibonacci 系列，即为一维准晶格点，如图 2-2 所示. $x_{\parallel}$ 子空间称为平行子空间，是真实的物理空间；与之垂直的 $x_{\perp}$空间称为垂直子空间，只是一个数学空间.

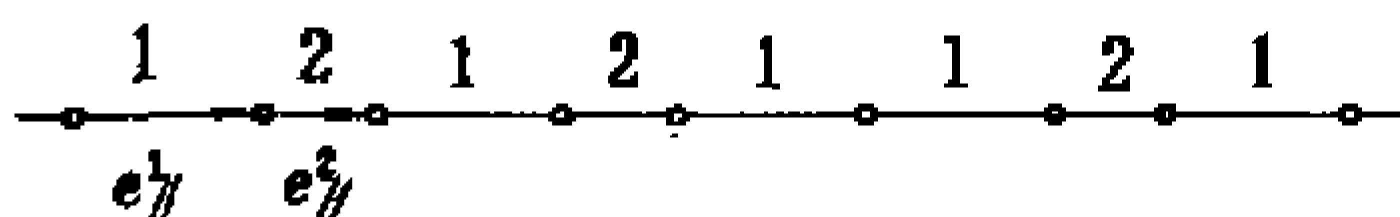


图 2-2 一维准晶格点

在图 2-1 上，上述可投影到 $x_{\parallel}$ 子空间内的格点被用空心圆圈标记.

下面进一步讨论坐标系$(x_{\parallel},x_{\perp})$与$(x^1,x^2)$之间的矩阵变换关系. 令 $\hat{x}_{\parallel}$ 为 $x_{\parallel}$ 子空间单位基矢，$\hat{x}_{\perp}$ 为 $x_{\perp}$ 子空间单位基矢，则

$(\hat{x}_{\parallel}, \hat{x}_{\perp})$可用$(e^1, e^2)$表示为

$$\begin{aligned} \hat{x}_{\parallel} &= \cos\alpha e^1 + \sin\alpha e^2 \\ \hat{x}_{\perp} &= -\sin\alpha e^1 + \cos\alpha e^2 \end{aligned} \tag{2—3}$$

而(e^1, e^2)在$x_{\parallel}$子空间的投影为

$$\begin{aligned} e^1_{\parallel} &= \cos\alpha \hat{x}_{\parallel} = \cos^2\alpha e^1 + \sin\alpha \cos\alpha \ e^2 \\ e^2_{\parallel} &= \sin\alpha \ \hat{x}_{\parallel} = \sin\alpha \cos\alpha \ e^1 + \sin^2\alpha \ e^2 \end{aligned} \tag{2—4}$$

引入投影矩阵$P_{\parallel}$

$$e^i_{\parallel} = P_{\parallel}(e^i) \quad (i=1,2) \tag{2—5}$$

由(2—4)式可知

$$P_{\parallel} = \begin{pmatrix} \cos^2\alpha & \sin\alpha\cos\alpha \\ \sin\alpha \cos\alpha & \sin^2\alpha \end{pmatrix} \tag{2—6}$$

同样，(e^1, e^2)在$x_{\perp}$子空间中的投影记为$(e^1_{\perp}, e^2_{\perp})$，投影矩阵为$P_{\perp}$，则

$$\begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e^1_{\parallel} \\ e^2_{\parallel} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e^1_{\perp} \\ e^2_{\perp} \end{pmatrix} = (P_{\parallel} + P_{\perp}) \begin{pmatrix} e_1 \\ e_2 \end{pmatrix} \tag{2—7}$$

设基矢(e^1, e^2)到基矢$(\hat{x}_{\parallel}, \hat{x}_{\perp})$的变换矩阵为$T$，由于$T$是两组正交基矢间的变换，故为正交矩阵，即有

$$T^{-1} = \tilde{T} \tag{2—8}$$

所以

$$T = \begin{pmatrix} \cos\alpha & \sin\alpha \\ -\sin\alpha & \cos\alpha \end{pmatrix} \tag{2—9}$$

因而有

$$\begin{aligned} P_{\parallel} &= \begin{pmatrix} \cos\alpha & 0 \\ \sin\alpha & 0 \end{pmatrix} T, \\ P_{\perp} &= \begin{pmatrix} 0 & -\sin\alpha \\ 0 & \cos\alpha \end{pmatrix} T \end{aligned} \tag{2—10}$$

二、三维准晶Ⅰ相

选取六维超空间中的超立方晶格的一组基矢e^1, e^2, e^3, e^4, e^5，

e^6，它们用分量表示为

$$\begin{aligned} e^1&=(100000)\\ e^2&=(010000)\\ e^3&=(001000)\\ e^4&=(000100)\\ e^5&=(000010)\\ e^6&=(000001) \end{aligned} \tag{2-11}$$

六维超立方晶格常数为 a，其值由实验确定. 六个基矢沿六维超空间的六个坐标轴方向. 与二维向一维投影情况一样，选取一个六维新坐标系，它相对于旧坐标系也有一个转动，这个转动是一个广义的概念. 这个新坐标系由两个子空间构成，$x_{\parallel}^{(3)}=\{x_{\parallel}^1,x_{\parallel}^2,x_{\parallel}^3\}$组成的平行子空间和 $x_{\perp}^{(3)}=\{x_{\perp}^1,x_{\perp}^2,x_{\perp}^3\}$组成的垂直子空间(见图 2-3). $x_{\parallel}^{(3)}$是具有物理意义的真实空间，即为准晶格所在的空间，而 $x_{\perp}^{(3)}$则是抽象的数学空间.

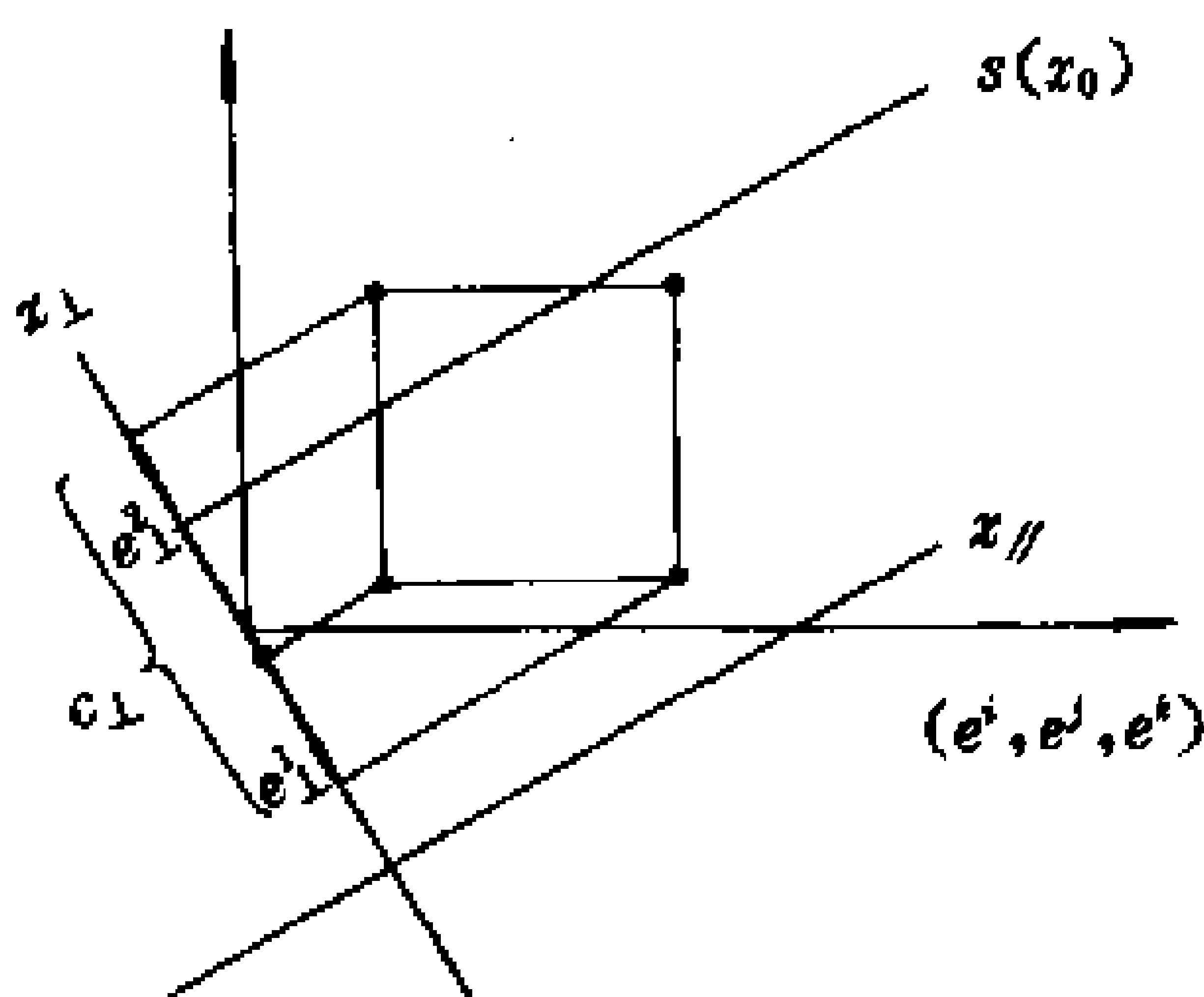


图 2-3　正方晶胞在 $x_\perp$ 的投影

在二维向一维投影时，为了得到一维准晶，我们要求转角 α 满足 $\mathrm{tg}\alpha$ 为无理数. 现在，则要求转动后的新坐标系具有如下性质：原来坐标系中的六个基矢 e^1,e^2,e^3,e^4,e^5,e^6 在 $x_{\parallel}^{(3)}$子空间的投影 $e_{\parallel}^1,e_{\parallel}^2,e_{\parallel}^3,e_{\parallel}^4,e_{\parallel}^5,e_{\parallel}^6$ 分别是自二十面体的中心出发指向六个顶点的矢量. 按照 V. Elser 取法(见图 2-4)，有

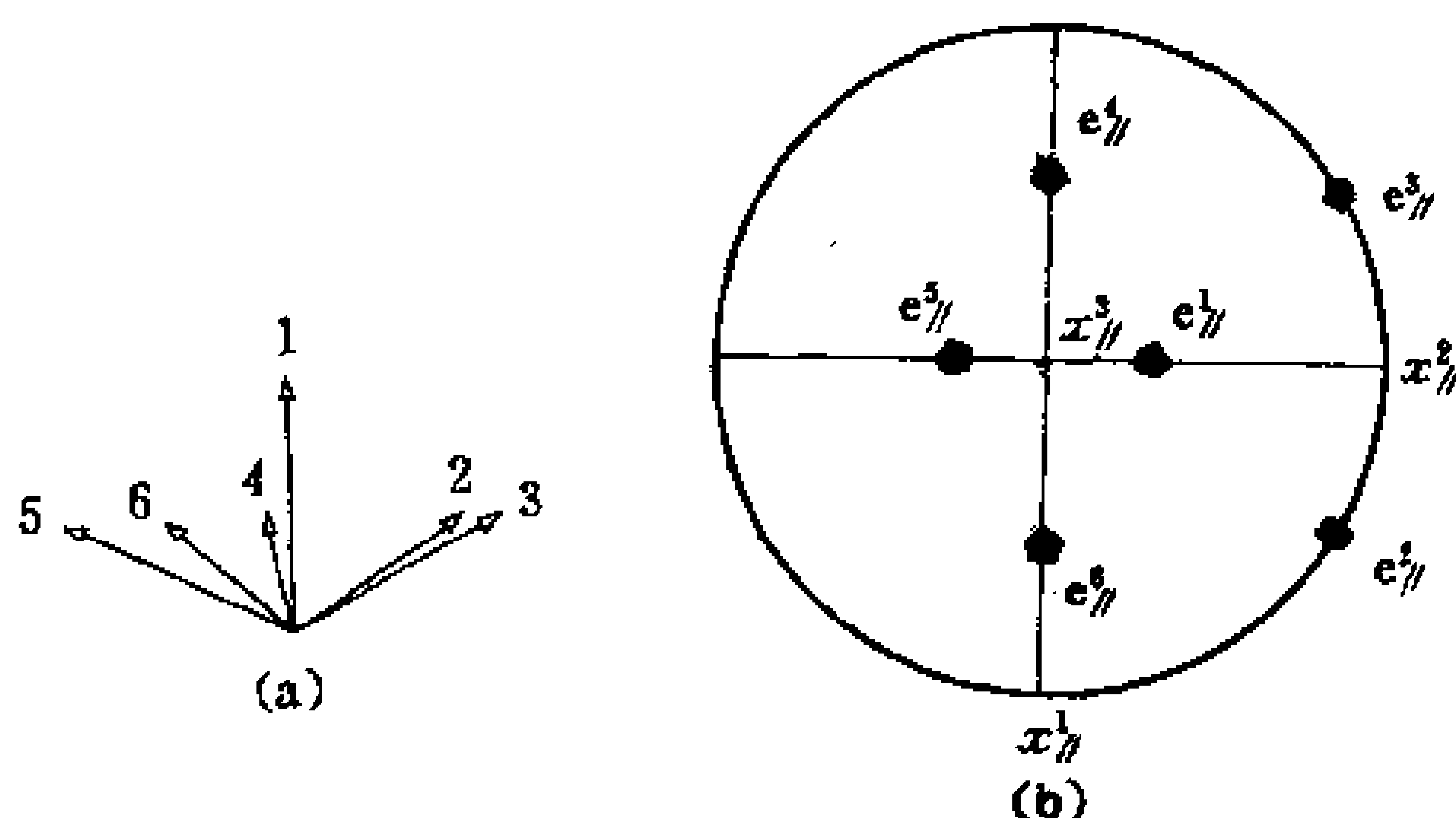


图 2-4 (a)投影基矢 $e^i_\parallel$

(b)$e^i_\parallel$ 的投射赤面投影图($i=1,2,\cdots 6$)

$$
\begin{aligned}
&e^1_\parallel = k(0,1,\tau), \qquad e^2_\parallel = k(1,\tau,0) \\
&e^3_\parallel = k(-1,\tau,0), \quad e^4_\parallel = k(-\tau,0,1) \\
&e^5_\parallel = k(0,-1,\tau), \quad e^6_\parallel = k(\tau,0,1)
\end{aligned}
\tag{2-12}
$$

式中 $k=[2(\tau^2+1)]^{-\frac{1}{2}}$，$\tau=\frac{1}{2}(1+\sqrt{5})$为黄金分割值.

在六维超空间中新旧坐标系之间的变换矩阵 T 有下述关系：

$$
\begin{pmatrix} x^1_\parallel \\ x^2_\parallel \\ x^3_\parallel \\ x^1_\perp \\ x^2_\perp \\ x^3_\perp \end{pmatrix}
=
\begin{pmatrix}
T_{11} & T_{12} & \cdots\cdots & T_{16} \\
T_{21} & T_{22} & \cdots\cdots & T_{26} \\
\vdots & \vdots & \vdots & \\
\vdots & \vdots & \vdots & \\
\vdots & \vdots & \vdots & \\
T_{61} & T_{62} & \cdots\cdots & T_{66}
\end{pmatrix}
\begin{pmatrix} e^1 \\ e^2 \\ e^3 \\ \vdots \\ \vdots \\ e^6 \end{pmatrix}
= T \begin{pmatrix} e^1 \\ e^2 \\ e^3 \\ \vdots \\ \vdots \\ e^6 \end{pmatrix}
\tag{2-13}
$$

T 矩阵仍为正交矩阵，所以又有

$$
\begin{pmatrix} e^1 \\ e^2 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots \\ e^6 \end{pmatrix} = T^{-1} \begin{pmatrix} x_{\parallel}^1 \\ x_{\parallel}^2 \\ x_{\parallel}^3 \\ x_{\perp}^1 \\ x_{\perp}^2 \\ x_{\perp}^3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{21} & \cdots\cdots & T_{61} \\ T_{12} & T_{22} & \cdots\cdots & T_{62} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{\parallel}^1 \\ x_{\parallel}^2 \\ x_{\parallel}^3 \\ x_{\perp}^1 \\ x_{\perp}^2 \\ x_{\perp}^3 \end{pmatrix} \quad (2-14)
$$

进一步引入从六维超空间到 $x_{\parallel}^{(3)}$ 子空间的投影操作 $P_{\parallel}$ 和到 $x_{\perp}^{(3)}$ 子空间的投影操作 $P_{\perp}$，对于任意一个六维超空间中的超矢量皆可写为

$$
r = P_{\parallel}(r) + P_{\perp}(r) = r_{\parallel} + r_{\perp} \quad (2-15)
$$

类似地，对于六维超空间的一组基矢，亦有

$$
\begin{pmatrix} e^1 \\ e^2 \\ e^3 \\ e^4 \\ e^5 \\ e^6 \end{pmatrix} = P_{\parallel} \begin{pmatrix} e^1 \\ e^2 \\ e^3 \\ e^4 \\ e^5 \\ e^6 \end{pmatrix} + P_{\perp} \begin{pmatrix} e^1 \\ e^2 \\ e^3 \\ e^4 \\ e^5 \\ e^6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} e_{\parallel}^1 \\ e_{\parallel}^2 \\ e_{\parallel}^3 \\ e_{\parallel}^4 \\ e_{\parallel}^5 \\ e_{\parallel}^6 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} e_{\perp}^1 \\ e_{\perp}^2 \\ e_{\perp}^3 \\ e_{\perp}^4 \\ e_{\perp}^5 \\ e_{\perp}^6 \end{pmatrix} \quad (2-16)
$$

由(2—14)式可得

$$
\begin{pmatrix} e_{\parallel}^1 \\ e_{\parallel}^2 \\ e_{\parallel}^3 \\ e_{\parallel}^4 \\ e_{\parallel}^5 \\ e_{\parallel}^6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{21} & T_{31} & \\ T_{12} & T_{22} & T_{32} & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \\ T_{16} & T_{26} & T_{36} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{\parallel}^1 \\ x_{\parallel}^2 \\ x_{\parallel}^3 \\ x_{\perp}^1 \\ x_{\perp}^2 \\ x_{\perp}^3 \end{pmatrix} \quad (2-17)
$$

和

$$\begin{pmatrix} e_{\perp}^{1} \\ e_{\perp}^{2} \\ e_{\perp}^{3} \\ e_{\perp}^{4} \\ e_{\perp}^{5} \\ e_{\perp}^{6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} & T_{41} & T_{51} & T_{61} \\ & T_{42} & T_{52} & T_{62} \\ & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & \vdots & \vdots & \vdots \\ & \vdots & \vdots & \vdots \\ & T_{46} & T_{56} & T_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{\parallel}^{1} \\ x_{\parallel}^{2} \\ x_{\parallel}^{3} \\ x_{\perp}^{1} \\ x_{\perp}^{2} \\ x_{\perp}^{3} \end{pmatrix} \tag{2-18}$$

将(2－17)式与(2－12)式进行比较，就可以得转置矩阵 $\tilde{T}$ 的一半矩阵元，即

$$\begin{pmatrix} e_{\parallel}^{1} \\ e_{\parallel}^{2} \\ e_{\parallel}^{3} \\ e_{\parallel}^{4} \\ e_{\parallel}^{5} \\ e_{\parallel}^{6} \end{pmatrix} = k \begin{pmatrix} 0 & 1 & \tau & \\ 1 & \tau & 0 & \\ -1 & \tau & 0 & \\ -\tau & 0 & 1 & 0 \\ 0 & -1 & \tau & \\ \tau & 0 & 1 & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_{\parallel}^{1} \\ x_{\parallel}^{2} \\ x_{\parallel}^{3} \\ x_{\perp}^{1} \\ x_{\perp}^{2} \\ x_{\perp}^{3} \end{pmatrix} \tag{2-19}$$

为了得到 $\tilde{T}$ 矩阵的另一半矩阵元，将(2－13)式代入(2－17)式，得

$$\begin{pmatrix} e_{\parallel}^{1} \\ e_{\parallel}^{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ e_{\parallel}^{6} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} T_{11} & T_{21} & T_{31} & \\ T_{12} & T_{22} & T_{32} & \\ \vdots & \vdots & \vdots & \\ \vdots & \vdots & \vdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \\ T_{16} & T_{26} & T_{36} & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & \cdots\cdots & T_{16} \\ T_{21} & T_{22} & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ T_{61} & T_{62} & & T_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{1} \\ e_{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ e_{6} \end{pmatrix}$$

$$= \begin{pmatrix} T_{11} & T_{21} & T_{31} \\ T_{12} & T_{22} & T_{32} \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ T_{16} & T_{26} & T_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{11} & T_{12} & \cdots\cdots & T_{16} \\ T_{21} & T_{22} & \cdots\cdots & T_{26} \\ T_{31} & T_{32} & \cdots\cdots & T_{36} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e_{1} \\ e_{2} \\ \vdots \\ \vdots \\ e_{6} \end{pmatrix} \tag{2-20}$$

$$=P_{\parallel}\begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \vdots \\ \vdots \\ e_6 \end{bmatrix} \tag{2—21}$$

将(2—12)式的值代入，可求得 $P_{\parallel}$ 和 $P_{\perp}$.

$$P_{\parallel}=k^2\begin{bmatrix} 0 & 1 & \tau \\ 1 & \tau & 0 \\ -1 & \tau & 0 \\ -\tau & 0 & 1 \\ 0 & -1 & \tau \\ \tau & 0 & 1 \end{bmatrix}\begin{bmatrix} 0 & 1 & -1 & -\tau & 0 & \tau \\ 1 & \tau & \tau & 0 & -1 & 0 \\ \tau & 0 & 0 & 1 & \tau & 1 \end{bmatrix}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{20}}\begin{bmatrix} \sqrt{5} & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & \sqrt{5} & 1 & -1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & \sqrt{5} & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & \sqrt{5} & 1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & \sqrt{5} & 1 \\ 1 & 1 & -1 & -1 & 1 & \sqrt{5} \end{bmatrix} \tag{2—22}$$

$$P_{\perp}=1-P_{\parallel}$$

$$=\frac{1}{\sqrt{20}}\begin{bmatrix} \sqrt{5} & -1 & -1 & -1 & -1 & -1 \\ -1 & \sqrt{5} & -1 & 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & \sqrt{5} & -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & -1 & \sqrt{5} & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 & -1 & \sqrt{5} & -1 \\ -1 & -1 & 1 & 1 & -1 & \sqrt{5} \end{bmatrix} \tag{2—23}$$

因此

$$|e_{\parallel}^{i}|=|e_{\perp}^{i}|=\frac{1}{\sqrt{2}},i=1,2,\cdots,6 \qquad (2-24)$$

$$\cos(e_{\parallel}^{i},e_{\parallel}^{j})=-\cos(e_{\perp}^{i},e_{\perp}^{j}) \quad i\neq j$$

于是可以选择$\{e_{\perp}^{1},e_{\perp}^{2},e_{\perp}^{3},e_{\perp}^{4},e_{\perp}^{5},e_{\perp}^{6}\}$的各个分量，使其满足上式：

$$\begin{aligned} e_{\perp}^{1}&=\boldsymbol{k}(0,1,-\tau)\\ e_{\perp}^{2}&=\boldsymbol{k}(-\tau,0,1)\\ e_{\perp}^{3}&=\boldsymbol{k}(\tau,0,1)\\ e_{\perp}^{4}&=\boldsymbol{k}(-1,-\tau,0)\\ e_{\perp}^{5}&=\boldsymbol{k}(0,1,\tau)\\ e_{\perp}^{6}&=\boldsymbol{k}(1,-\tau,0) \end{aligned} \qquad (2-25)$$

将(2—25)式与(2—18)式比较，可得$\tilde{T}$矩阵的另一半矩阵元.

这样T矩阵的表示即为

$$T=k\begin{pmatrix} 0 & 1 & -1 & -\tau & 0 & \tau\\ 1 & \tau & \tau & 0 & -1 & 0\\ \tau & 0 & 0 & 1 & \tau & 1\\ 0 & -\tau & \tau & -1 & 0 & 1\\ 1 & 0 & 0 & -\tau & 1 & -\tau\\ -\tau & 1 & 1 & 0 & \tau & 0 \end{pmatrix}\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\\ \\ \\ \end{matrix}\right\} x_{\parallel}^{(3)}\\ \left.\begin{matrix}\\ \\ \\ \end{matrix}\right\} x_{\perp}^{(3)}\end{matrix} \qquad (2-26)$$

下面讨论如何由六维超立方晶格得到三维准晶格. 选择一个六维超空间中的一个超平面$s(x_0)$，这个超平面平行于$x_{\parallel}^{(3)}$子空间，即$S(x_0)$也是一个三维子空间，它相对于$x_{\parallel}^{(3)}$子空间只有一个“平移”. 六维超立方晶格的单胞是一个六维超立方体，令$(n^1,n^2,\cdots,n^6)$为$C(\mathbf{n})$超立方体的代表点(只是其中一个顶点)，即

$$C(\mathbf{n})=\{(x^1,x^2\cdots x^6)\,|\,x^i\in[n^i,n^{i+1}],i=1,2,\cdots 6\} \quad (2-27)$$

与一维情形一样，只有那些与超平面$S(x_0)$相交的超立方晶格才能投影到$x_{\parallel}^{(3)}$子空间内. 超立方晶格向$x_{\parallel}^{(3)}$子空间投影，就是指这个六维超立方体的超侧面投影到$x_{\parallel}^{(3)}$子空间内，这个超侧面是三

维的，这表示六维超立方晶格的三个基矢$\{e^i,e^j,e^k\}$将投影到$x_{\parallel}^{(3)}$子空间内，变为$\{e_{\parallel}^i,e_{\parallel}^j,e_{\parallel}^k\}$. 故$x_{\parallel}^{(3)}$子空间内的基本单元是由$\{e_{\parallel}^i,e_{\parallel}^j,e_{\parallel}^k\}$三基矢组成的菱形六面体. 因为六维超立方体是由六维空间的六个基矢组成，那么它的三维超侧面的种类数为$C_6^3=20$个，这意味着有20个$\{e^i,e^j,e^k\}$的不同组合，所以$x_{\parallel}^{(3)}$子空间中的投影矢量$\{e_{\parallel}^i,e_{\parallel}^j,e_{\parallel}^k\}$也有20个不同的组合. 它们将构成20个不同的菱面体. 为了帮助辨别这些情况，引入参量

$$\sigma_{ij}=-\mathrm{sign}\ (e_{\parallel}^i\cdot e_{\parallel}^j)=\mathrm{sign}\ (e_{\perp}^i\cdot e_{\perp}^j) \qquad (2-28)$$

$$\sigma_{ijk}=\sigma_{ij}\sigma_{jk}\sigma_{ki} \qquad (2-29)$$

当$\sigma_{ijk}=+1$时，$\{e_{\parallel}^i,e_{\parallel}^j,e_{\parallel}^k\}$组成扁菱面体(oblate rhombohedron)，而$\{e_{\perp}^i,e_{\perp}^j,e_{\perp}^k\}$组成长菱面体(prolate rhombohedron). 当$\sigma_{ijk}=-1$时，$\{e_{\parallel}^i,e_{\parallel}^j,e_{\parallel}^k\}$组成长菱面体，而$\{e_{\perp}^i,e_{\perp}^j,e_{\perp}^k\}$组成扁菱面体，见图2-5.

所有与$S(x_0)$超平面相交的超立方体的代表点在$x_{\perp}^{(3)}$子空间内的投影均落入某个确定区间内，这个区间的大小是六维的超立方体所有侧面在$x_{\perp}^{(3)}$子空间投影之和，记为$C_{\perp}$(见图2-3). 若将坐标原点取在$C_{\perp}$的中心处，则

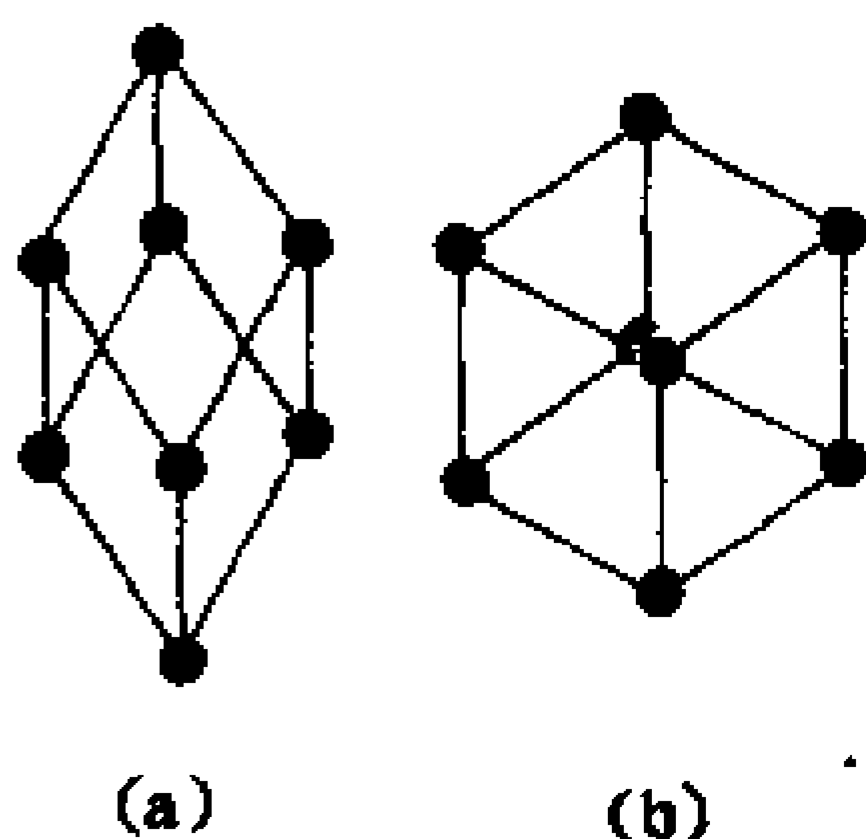
$$C_{\perp}=\left\{\sum_{i=1}^{6}x^ie_{\perp}^i\ \middle|\ |x^i|<\frac{1}{2}(i=1,2,\cdots 6)\right\} \qquad (2-30)$$

(2-30)式所定义的$C_{\perp}$是一个三十面体，如图2-6所示. 换句话说，并非此超立方格点的超立方体的所有超侧面都能投影到$x_{\parallel}^{(3)}$子空间内，只有那些在$x_{\perp}^{(3)}$子空间中的投影落入$C_{\perp}$的超立方格点，才能投影到$x_{\parallel}^{(3)}$子空间内. 若$r(i,j,k)$代表超立方体的$\{e^i,e^j,e^k\}$超侧面中心的位矢，$x(i,j,k)$是这个超侧面顶点的位矢，那么有

$$x(i,j,k)=r(i,j,k)+\frac{1}{2}(\pm e^i\pm e^j\pm e^k) \qquad (2-31)$$

即有八个顶点，当且仅当

$r_{\perp}(i,j,k)\in R_{\perp}(i,j,k)$



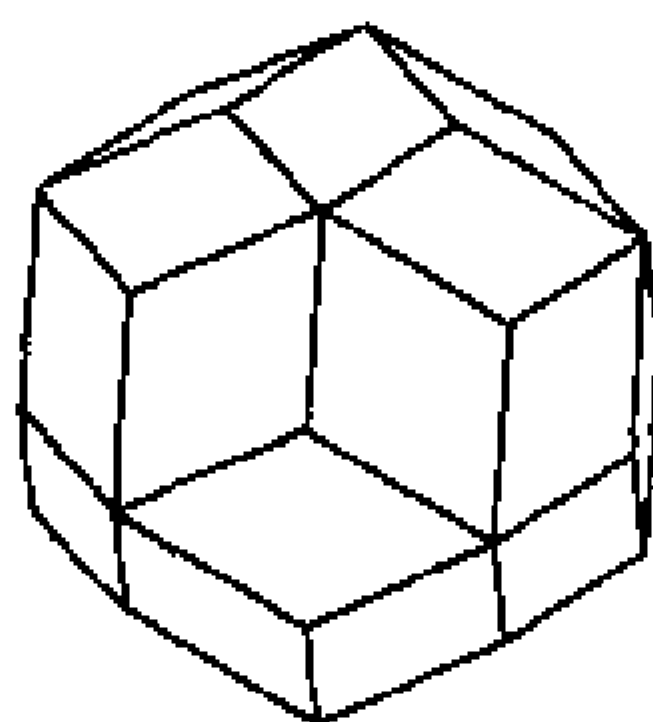


图 2-5 (*a*)长菱面体
(*b*)扁菱面体

图 2-6 三十面体

$$= \left\{ \sum_{\beta=l,m,n} x^{\beta} e^{\beta}_{\perp} \,\middle|\, |x^{\beta}| < \frac{1}{2}, \beta = l,m,n \right\} \qquad (2-32)$$

时，$\{e^i, e^j, e^k\}$ 超侧面才能投影到 $x_{\parallel}^{(3)}$ 子空间内，(2 − 32) 式中，

$$\{l,m,n\} = \{1,2,\cdots 6\} - \{i,j,k\} \qquad (2-33)$$

2.1.2 准晶二十面体相的倒易点阵和结构因数

一、准晶二十面体相的倒易点阵

由于六维超立方体格子的倒格子仍然是六维的超立方格子，因而三维二十面体准晶的倒格子同样也是三维的 Penrore 拼砌。将六维超立方倒格子基矢记为

$$\{e^{1*}, e^{2*}, e^{3*}, e^{4*}, e^{5*}, e^{6*}\} \qquad (2-34)$$

那么，任一六维倒格矢都可写为

$$G = \sum_{i=1}^{6} n_i e^{i*} \qquad (2-35)$$

将 G 向 $x_{\parallel}^{(3)}$ 子空间和 $x_{\perp}^{(3)}$ 子空间对应的倒空间 $x_{\parallel}^{(3)*}$ 和 $x_{\perp}^{(3)*}$ 投影，则

$$G = G_{\parallel} + G_{\perp} = \sum_{i=1}^{6} n_i e_{\parallel}^{i*} + \sum_{i=1}^{6} n_i e_{\perp}^{i*} \qquad (2-36)$$

六维正空间基矢$\{e^i\}$与倒空间基矢$\{e^{i*}\}(i=1,2,\cdots 6)$有下述关系

$$e^i \cdot e^{i*} = 2\pi\delta_{ij} \qquad (2-37)$$

这样，就可得到如下两个公式

$$G \cdot e^i = 2\pi n_i \qquad (2-38)$$

$$G \cdot r = G_\parallel \cdot r + G_\perp \cdot r_\perp \qquad (2-39)$$

二、准晶二十面体相的结构因数

由前面讨论可知，二十面体相由20种$\{e^i_\parallel, e^j_\parallel, e^k_\parallel\}$构成的菱面体堆砌而成，所以总的衍射振幅(又称结构因数)$S(G_\parallel)$为这20种菱面体的衍射振幅之和

$$S(G_n) = \sum_{1\leqslant i\leqslant j<k\leqslant 6} S_1(i,j,k)S_2(i,j,k) \qquad (2-40)$$

式中

$$S_1(i,j,k) = \sum_{r_\parallel(i,j,k)} \exp[iG_\parallel \cdot r_\parallel(i,j,k)] \qquad (2-41)$$

考虑原子仅处在菱面体顶点的情况：

$$S_2(i,j,k) = \sum_{\substack{\varepsilon_a=\mp 1\\(a=i,j,k)}} f_{\varepsilon_a} W(\varepsilon_i,\varepsilon_j,\varepsilon_k)\exp[iG_\parallel \cdot (\frac{1}{2}\sum_a \varepsilon_a e^a_\parallel)]$$

$$= f_i \cdot S'_2 \qquad (2-42)$$

$S_1(i,j,k)$表示所有由$\{e^i_\parallel, e^j_\parallel, e^k_\parallel\}$组成的菱面体的相位关系；$S_2(i,j,k)$表示每一个这种菱面体顶角上的原子对散射振幅的贡献；f_{ε_a}是原子散射因子；权重$W(\varepsilon_i,\varepsilon_j,\varepsilon_k)$表示以$x_\parallel = r_\parallel(i,j,k) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\varepsilon_a=\pm 1\\(a=i,j,k)}} \varepsilon_a e^a_\parallel$为顶点，棱边为$e^i_\parallel, e^j_\parallel, e^k_\parallel$的菱面体的立体角的百分数.

先计算$S_1(i,j,k)$. 可以证明，六维超立方格点在$x^{(3)}_\perp$子空间内的投影均匀分布. 设总共有N个格点投影(即准晶二十面体相有N个菱面体)，则在$x^{(3)}_\perp$子空间中$C_\perp$区间内每个$x_\perp(i,j,k)$点

所占体积为$\frac{\mu(C_\perp)}{N}$,

$$\mu(C_\perp) = \sum_{1\leqslant i<j<k\leqslant 6} V_{ijk} = 8^{1/2}(\sin\frac{2\pi}{5} + \sin\frac{4\pi}{5}) \tag{2-43}$$

其中 $V_{ijk} = |e^i_\perp \times e^j_\perp \times e^k_\perp|$ (2-44)

质心位矢 $r_\parallel(i,j,k)$,$r_\perp(i,j,k)$ 与菱面体顶点位矢 $x_\parallel(i,j,k)$,$x_\perp(i,j,k)$ 的关系分别为

$$x_\parallel = r_\parallel(i,j,k) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\varepsilon_a=\pm1\\(a=i,j,k)}} \varepsilon_a e^a_\parallel \tag{2-45}$$

$$x_\perp = r_\perp(i,j,k) + \frac{1}{2}\sum_{\substack{\varepsilon_a=\pm1\\(a=i,j,k)}} \varepsilon_a e^a_\perp \tag{2-46}$$

利用(2-37),(2-38),(2-39),(2-41)和(2-45)诸式,得

$$\begin{aligned} S_1(i,j,k) &= [\frac{N}{\mu(C_\perp)}] \int_{R_\perp(i,j,k)} e^{iG_\perp\cdot r_\perp} d^3r_\perp \\ &= [\frac{N}{\mu(C_\perp)}] V_{lmn} \prod_{\beta=l,m,n} \frac{\sin Z_\beta}{Z_\beta} \end{aligned} \tag{2-47}$$

式中 $Z_\beta = \frac{1}{2}G\cdot e^\beta_\perp$;$V_{lmn}$ 是由(2-40)式给出的 $R_\perp(i,j,k)$ 的体积($R_\perp(i,j,k) = \left\{\sum_{\beta=l,m,n} x^\beta e^\beta_\perp \; |x^\beta| < \frac{1}{2},\beta = l,m,n\right\}$).

为了计算 S_2,采用一个简单的准晶原子模型:将取权重后的的抽象"原子"置于准晶格点,即在长菱面体与扁菱面体内皆无原子,而在两种菱面体的顶点上放置同样的原子,如图 2-5 所示. 对于长菱面体,对称轴上的两个角隅占立体角的$\frac{1}{20}$,而余下六个角隅占$\frac{3}{20}$;对于扁菱面体对应部分是 $2\times\frac{7}{20}$ 和 $6\times\frac{1}{20}$. 对此两种情况,对称轴上顶点可用下式表示:

$$e^{ijk}_\perp = \pm\frac{1}{2}(\sigma_{ij}e^k_\perp) + \sigma_{ik}e^j_\perp + \sigma_{ki}e^j_\perp) \tag{2-48}$$

最后得到

当 $\sigma_{ijk}=+1$，

$$S_z'(i,j,k)=\frac{8}{20}\prod_{\alpha=i,j,k}\cos Z_\alpha+(\frac{7}{20}-\frac{1}{20})$$

$$2\cos(\frac{1}{2}G_\perp\cdot e_\perp^{ijk}) \tag{2-49}$$

当 $\sigma_{ijk}=-1$，

$$S_z'(i,j,k)=\frac{3}{20}\times 8\prod_{\alpha=i,j,k}\cos Z_\alpha+(\frac{1}{20}-\frac{3}{20})$$

$$2\cos(\frac{1}{2}G_\perp\cdot e_\perp^{ijk}) \tag{2-50}$$

利用 σ_{ijk}，(2 － 49) 和(2 － 50) 式可合成一个公式：

$$S_z'(i,j,k)=(\frac{4}{5}-\frac{2}{5}\sigma_{ijk})\prod_{\alpha=i,j,k}\cos Z_\alpha+(\frac{1}{5}+\frac{2}{5}\sigma_{ijk})$$

$$\cos(\sigma_{ij}Z_k+\sigma_{jk}Z_i+\sigma_{ki}Z_j) \tag{2-51}$$

故 $$S_z(i,j,k)=S_z'(i,j,k)\cdot f_i \tag{2-52}$$

2.1.3 准晶二十面体相衍射花样的计算

可以用运动学理论来模拟电子衍射花样(简称 EDPS)，即衍射斑点的强度正比于结构因数的平方 $|S(G_\parallel|^2$，计算 θ 时，利用布拉格定律

$$\frac{\sin\theta}{\lambda}=\frac{1}{2d}=\frac{G_\parallel}{2} \tag{2-53}$$

先循环输入六维空间超立方倒格点的六个指数，然后投影到 $x_\parallel^{(3)*}$ 子空间确定倒易矢 $G_\parallel$，再利用带轴定律

$$U\cdot G_\parallel=0 \tag{2-54}$$

计算属于特定带轴 U 的 $G_\parallel$ 的结构因数 $S(G_\parallel)$.

为将衍射斑点作图，就需要计算这些斑点的直角坐标. 方法是：以强度最强的透射斑点作为原点，将从原点指向次强点的矢量 $G(2)$ 方向作为新坐标系的 x 轴，沿带轴方向的矢量 U 作为 z 轴，则 y 轴可由 $U\times G(2)$ 确定. 设新坐标系 x,y,z 的三个基矢为 a,b,c，

它与原坐标系的基矢 $\boldsymbol{i},\boldsymbol{j},\boldsymbol{k}$ 的变换关系为

$$\begin{pmatrix} \boldsymbol{a} \\ \boldsymbol{b} \\ \boldsymbol{c} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{k} \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \boldsymbol{i} \\ \boldsymbol{j} \\ \boldsymbol{k} \end{pmatrix} \tag{2-55}$$

变换矩阵元 a_1,a_2,a_3 可由 $\boldsymbol{G}(2)=(G_x(2),G_y(2),G_z(2))$ 确定，若 $G(2)=|\boldsymbol{G}(2)|$，那么有

$$a_1 = \frac{G_x(2)}{G(2)}, a_2 = \frac{G_y(2)}{G(2)}, a_3 = \frac{G_z(2)}{G(2)} \tag{2-56}$$

由带轴 $\boldsymbol{U}(U_x,U_y,U_z)$ 可定出

$$c_1 = \frac{U_x}{U}, c_2 = \frac{U_y}{U}, c_3 = \frac{U_z}{U}$$

而

$$\begin{cases} b_1 = c_2 \cdot a_3 - c_3 \cdot a_2 \\ b_2 = c_3 \cdot a_1 - c_1 \cdot a_3 \\ b_3 = c_1 \cdot a_2 - c_2 \cdot a_1 \end{cases} \tag{2-57}$$

从而，由原坐标系中的斑点坐标 $(G_1(N),G_2(N),G_3(N))$ 通过变换矩阵 A 就可求出衍射斑点在新坐标系中的坐标 $(x(N),y(N),Z(N))$ 为

$$\begin{pmatrix} x(N) \\ y(N) \\ z(N) \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} G_1(N) \\ G_2(N) \\ G_3(N) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & c_2 & c_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_1(N) \\ G_2(N) \\ G_3(N) \end{pmatrix} \tag{2-58}$$

因为我们所求的斑点属带轴 U，因而这些斑点均位于倒格子零层面上(即 X-Y 平面上)，故有 $Z(N)=0$，而倒格子零层面上倒格点的花样即是此带轴的电子衍射花样. 所以，确定了 $x(N),y(N)$，也就确定了衍射斑点的位置. 图 2-7 画出了二十面体准晶五次对称轴的衍射花样.

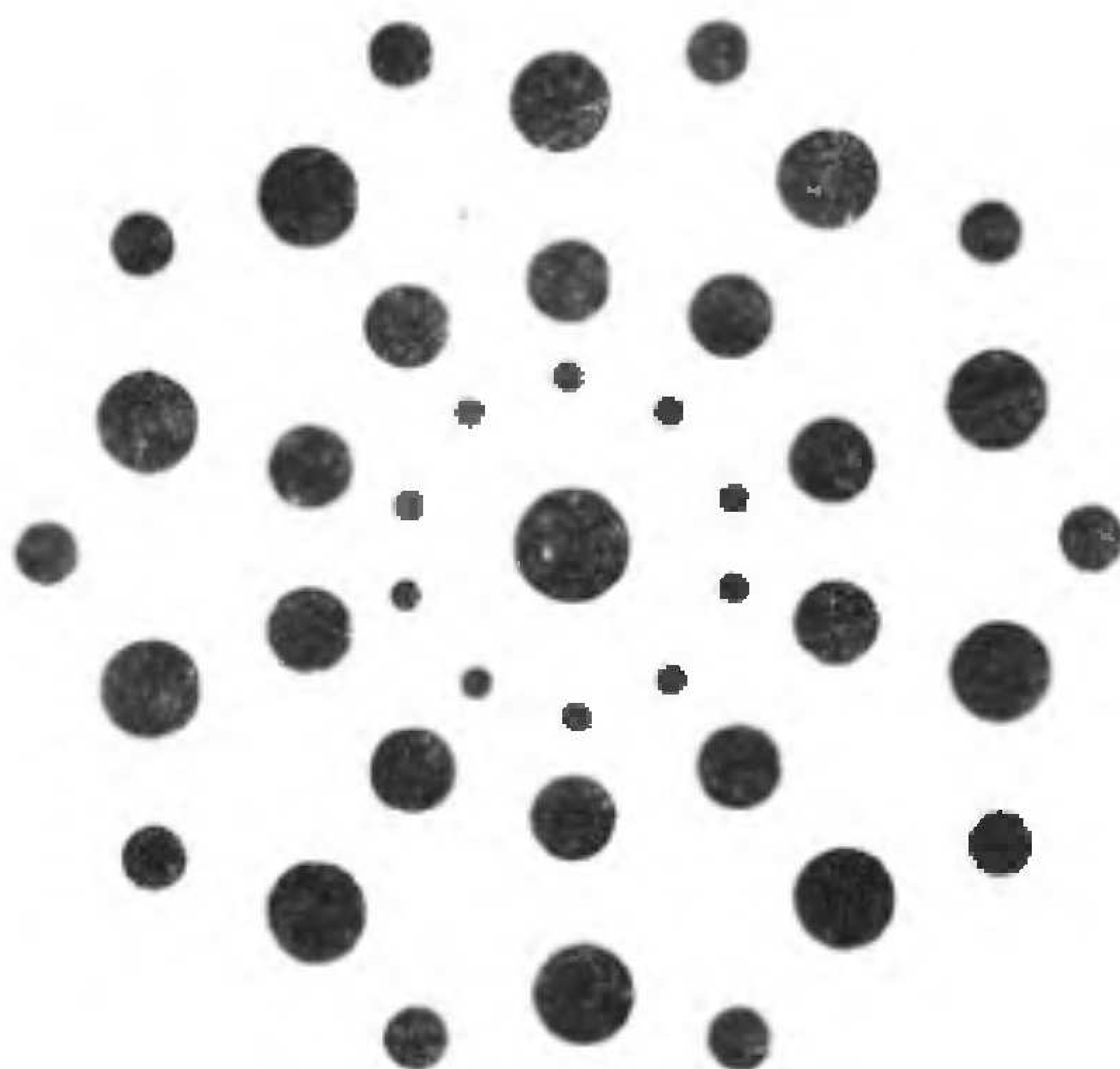


图 2 7　运行程序 2-1QSCSRT 和 2-2DPPLT 得到的二十面体准晶五次对称轴的衍射花样. 峰的位置在圆斑中心，斑点半径比例于强度

程序 2 1　准晶二十面体相的电子衍射花样的模拟计算

一、程序名：QSCRST

二、功能

输入六维带轴指数(U)，计算属于此带轴的一组晶面相应的倒格点 $G_{\parallel}$ 的结构因数 $S(G_{\parallel})$. 由于结构因数的平方比例于衍射强度，故算得的 $S(G_{\parallel})$ 给出了此带轴的电子衍射花样的完整信息：各个衍射斑点的位置及其衍射强度.

三、原理

1. 取一简单的准晶原子模型：将"平均原子"置于准晶二十面体相的 20 个顶点．采用此模型时，对于各倒易点原子散射因子皆相同．

2. 输入六维空间带轴指数．

3. 取一组属于此带轴的六维空间倒格点 $G(n_1, n_2, \cdots\cdots, n_6)$，分别计算 $S(G_\parallel)$．$S(G_\parallel)$ 是表征相位关系的 S_1 与结构因子 S_2 之积，S_1 和 S_2 分别按(2－47)和(2－52)式计算．对应倒格点的衍射斑点的相对强度正比于 $|S(G_\parallel)|^2$．

4. 将算得的各衍射斑点的数据，按衍射强度从大到小的顺序排队．

5. 按(2－58)式计算每一斑点在 $z=0$ 平面的直角坐标(x, y)．

四、流程图 2－1

五、变量说明

* 为输入变量；＋ 为输出变量．

$U_1^*, U_2^*, \cdots\cdots U_6^*$：六维带轴指数 $U = [U1, U2, \cdots\cdots U6]$．

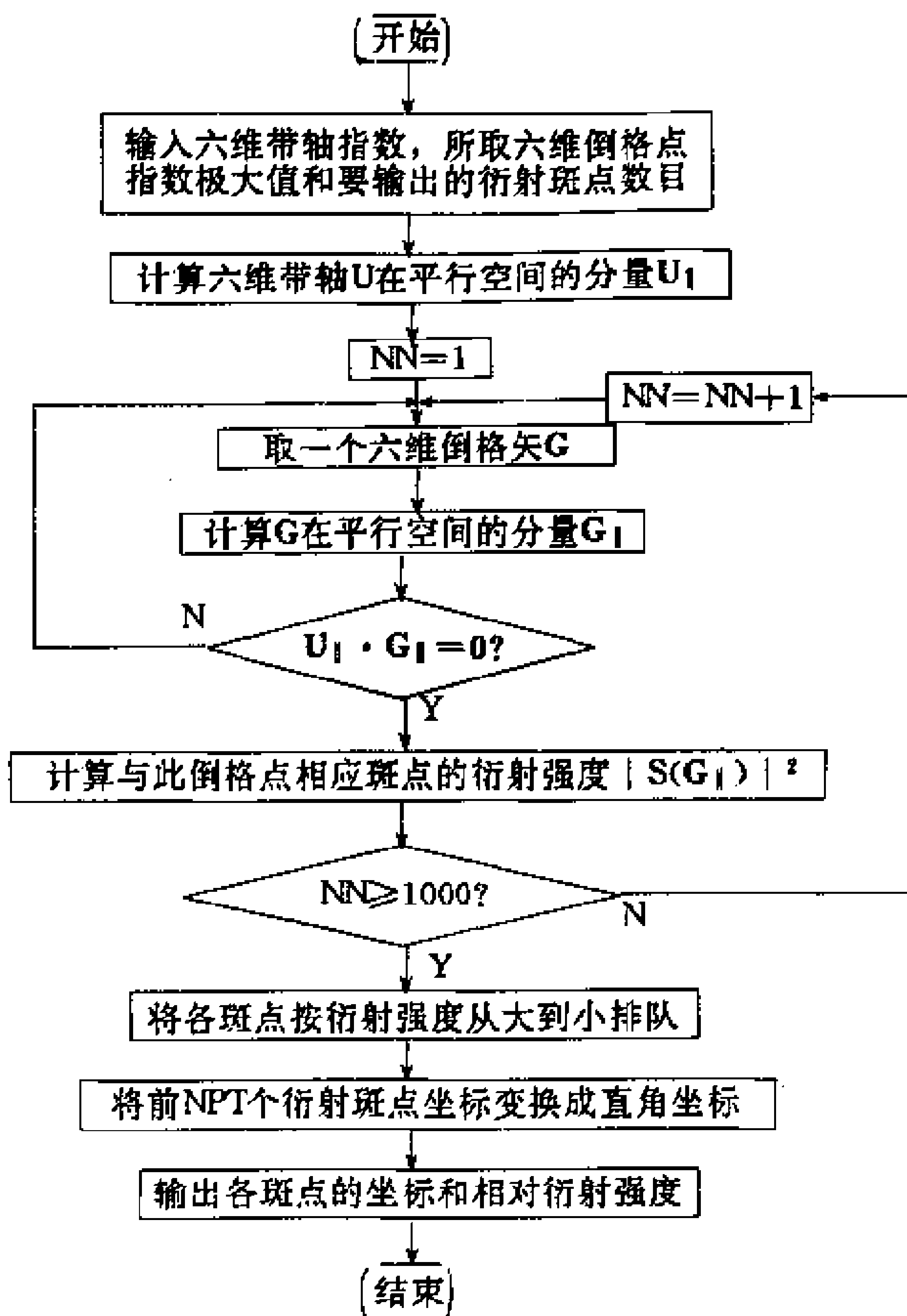
IMAX*：所取六维倒格点指数的绝对值的极大值，一般取 2 或 3．

NPT*：衍射斑点已按衍射强度从大到小排队，只输出前 NPT 个斑点的数据．

UP1,UP2,UP3：U 在平行空间的投影 $U_\parallel = [U_\parallel^1, U_\parallel^2, U_\parallel^3]$．

G1,G2……G6 或 $L1(I)^+, L2(I)^+, \cdots\cdots L6(I)^+$：I＝1,NPT．第 I 个斑点所对应的倒格点的六维指数 G＝[G1, G2,……G6]．

$GP(I)^+$：I＝1,NPT．第 I 个斑点对应的倒格点的三维倒格矢长



流程图2—1

度.

GP1(I),GP2(I),GP3(I):I = 1,NPT. G在平行空间的投影 $G_\parallel = [G_\parallel^1, G_\parallel^2, G_\parallel^3]$.

UPGP:矢量 $U_\parallel$ 与 $G_\parallel$ 的点积.

T(I,J):I = 1,2,3;J = 1,2,……6. 六维超空间坐标变换矩阵T的垂直空间部分 $x_\perp^{(3)}$.

X(I)⁺,Y(I)⁺:I = 1,NPT. 第I个斑点的直角坐标.

FAI(I)$^+$: I = 1, NPT. 幅角 $\varphi(I) = tg^{-1}\frac{Y(I)}{X(I)}$.

SI$^+$: 第 I 个斑点的相对衍射强度 $|S(I)|^2$.

六、计算实例

模拟计算准晶二十面体相的电子衍射花样，采用平均原子模型计算，此模型不考虑不同种类原子的具体位置，以取权重后的“平均原子”置于准晶格点，即在长菱面体和扁菱面体内部不放原子，只在两种菱面体的顶部（共 20 个）放置原子. 六维带轴 U = [$U1$, $U2$, …$U6$] 分别取 5 次轴[100000] 和 3 次轴[111000] 进行计算. IMAX 取 2 或 3，NPT 取 100.

本程序运行时，采用人机对话方式，按屏幕提示以自由格式键入输入数据. 运行结果除在屏幕上显示外，还生成如 OUT 的输出文件贮存结果备查. 此外还将各斑点在 $Z = 0$ 平面的直角坐标及衍射强度自动生成QCDATA 的输出数据文件供作图用. 程序 2－2 DPPLT 可将 QCDATA 提供的数据在屏幕上画出准晶电子衍射花样（见图 2-7）.

运行指令：QSCRST　OUT

七、输出文件：QCDATA

```
 .0000E + 00     .0000E + 00     .1000E + 01
 .1000E + 01     .0000E + 00     .8750E + 00
 .3090E + 00     .9511E + 00     .8750E + 00
-.1000E + 01     .0000E + 00     .8750E + 00
-.3090E + 00    -.9511E + 00     .8750E + 00
 .3090E + 00    -.9511E + 00     .8750E + 00
-.3090E + 00     .9511E + 00     .8750E + 00
-.8090E + 00     .5878E + 00     .8750E + 00
 .8090E + 00     .5878E + 00     .8750E + 00
-.8090E + 00    -.5878E + 00     .8750E + 00
```

.8090E+00	-.5878E+00	.8750E+00
.5000E+00	-.3633E+00	.7022E+00
-.5000E+00	.3633E+00	.7022E+00
-.5000E+00	-.3633E+00	.7022E+00
.5000E+00	.3633E+00	.7022E+00
.6180E+00	.0000E+00	.7022E+00
-.6180E+00	.0000E+00	.7022E+00
.1910E+00	-.5878E+00	.7022E+00
.1910E+00	.5878E+00	.7022E+00
-.1910E+00	.5878E+00	.7022E+00
-.1910E+00	-.5878E+00	.7022E+00
.1118E+01	-.3633E+00	.6114E+00
.0000E+00	.1176E+01	.6114E+00
-.1118E+01	-.3633E+00	.6114E+00
.1118E+01	.3633E+00	.6114E+00
-.1118E+01	.3633E+00	.6114E+00
.0000E+00	-.1176E+01	.6114E+00
-.6910E+00	.9511E+00	.6114E+00
.6910E+00	-.9511E+00	.6114E+00
.6910E+00	.9511E+00	.6114E+00
-.6910E+00	-.9511E+00	.6114E+00
.1180E+00	.3633E+00	.3849E+00
-.3090E+00	-.2245E+00	.3849E+00
-.1180E+00	-.3633E+00	.3849E+00
.3090E+00	.2245E+00	.3849E+00
-.3090E+00	.2245E+00	.3849E+00
.1180E+00	-.3633E+00	.3849E+00
.3090E+00	-.2245E+00	.3849E+00
-.1180E+00	.3633E+00	.3849E+00
.3820E+00	.0000E+00	.3849E+00
-.3820E+00	.0000E+00	.3849E+00
-.4271E+00	.5878E+00	.2600E+00

.4271E + 00	−.5878E + 00	.2600E + 00
−.4271E + 00	−.5878E + 00	.2600E + 00
.4271E + 00	.5878E + 00	.2600E + 00
−.6910E + 00	−.2245E + 00	.2600E + 00
.6910E + 00	.2245E + 00	.2600E + 00
.6910E + 00	−.2245E + 00	.2600E + 00
−.6910E + 00	.2245E + 00	.2600E + 00
.0000E + 00	−.7265E + 00	.2600E + 00
.0000E + 00	.7265E + 00	.2600E + 00
−.3820E + 00	−.1176E + 01	.2227E + 00
.3820E + 00	.1176E + 01	.2227E + 00
−.3820E + 00	.1176E + 01	.2227E + 00
−.1236E + 01	.0000E + 00	.2227E + 00
.1236E + 01	.0000E + 00	.2227E + 00
.3820E + 00	−.1176E + 01	.2227E + 00
.1000E + 01	−.7265E + 00	.2227E + 00
−.1000E + 01	.7265E + 00	.2227E + 00
−.1000E + 01	−.7265E + 00	.2227E + 00
.1000E + 01	.7265E + 00	.2227E + 00
.8820E + 00	−.3633E + 00	.1724E + 00
−.8820E + 00	.3633E + 00	.1724E + 00
−.6180E + 00	.7265E + 00	.1724E + 00
.6180E + 00	−.7265E + 00	.1724E + 00
−.8820E + 00	−.3633E + 00	.1724E + 00
.8820E + 00	.3633E + 00	.1724E + 00
.7295E − 01	−.9511E + 00	.1724E + 00
.5000E + 00	−.8123E + 00	.1724E + 00
−.5000E + 00	.8123E + 00	.1724E + 00
−.7295E − 01	.9511E + 00	.1724E + 00
−.6180E + 00	−.7265E + 00	.1724E + 00
.6180E + 00	.7265E + 00	.1724E + 00
.9271E + 00	.2245E + 00	.1724E + 00

```
 .5000E + 00     .8123E + 00    .1724E + 00
-.5000E + 00    -.8123E + 00    .1724E + 00
-.9271E + 00    -.2245E + 00    .1724E + 00
-.7295E - 01    -.9511E + 00    .1724E + 00
 .7295E - 01     .9511E + 00    .1724E + 00
 .9271E + 00    -.2245E + 00    .1724E + 00
-.9271E + 00     .2245E + 00    .1724E + 00
-.7361E + 00    -.3633E + 00    .8467E - 01
 .7361E + 00     .3633E + 00    .8467E - 01
 .1180E + 00     .8123E + 00    .8467E - 01
-.1180E + 00    -.8123E + 00    .8467E - 01
-.3820E + 00     .7265E + 00    .8467E - 01
 .3820E + 00    -.7265E + 00    .8467E - 01
 .3820E + 00     .7265E + 00    .8467E - 01
-.3820E + 00    -.7265E + 00    .8467E - 01
 .5729E + 00     .5878E + 00    .8467E - 01
-.8090E + 00     .1388E + 00    .8467E - 01
-.5729E + 00    -.5878E + 00    .8467E - 01
 .8090E + 00    -.1388E + 00    .8467E - 01
 .1180E + 00    -.8123E + 00    .8467E - 01
 .7361E + 00    -.3633E + 00    .8467E - 01
-.1180E + 00     .8123E + 00    .8467E - 01
-.7361E + 00     .3633E + 00    .8467E - 01
-.5729E + 00     .5878E + 00    .8467E - 01
-.8090E + 00    -.1388E + 00    .8467E - 01
 .5729E + 00    -.5878E + 00    .8467E - 01
```

八、源程序:QSCRST·FOR

```
      PROGRAM QSCRST
 DIMENSION S(1500),L1(1500),L2(1500),L3(1500),
/L4(1500),L5(1500),L6(1500),GP1(200),GP2(200)
/,GP3(200),GP(200),X(200),Y(200),FAI(200),
```

```
    /T(3,6),V(6,6,6),Z(6),C(6),SM(6)
     DATA T/0.0,0.371748, - 0.6015009, - 0.6015009
    /,0. ,0.371748,0.6015009,0.0,0.371748,
    / - 0.371748, - 0.6015009,0.0,0.0,0.371748
    /,0.6015009,0.371748, - 0.6015009,0.0/
     FUN1(X1,X2,X3,X4) = (1.6180339 * (X1 - X2)
    /                    + X3 - X4) * 0.371748
     FUN2(X1,X2,X3,X4) = (1.6180339 * (X1 + X2)
    /                    + X3 - X4) * 0.371748
     FUN3(X1,X2,X3,X4) = (1.6180339 * (X1 + X2)
    /                    + X3 + X4) * 0.371748
     PI = 3.1415926
     OPEN(6,FILE = ' ',STATUS = 'NEW')
     OPEN(10,FILE = 'QCDATA',STATUS = 'NEW')
     WRITE( * ,10)
10   FORMAT (' INPUT THE INDEX OF ZONE AXIS:'
    /          ,/,3X,'U1,U2...U6 = ',\)
     READ( * , * ) U1,U2,U3,U4,U5,U6
     WRITE(6,20) U1,U2,U3,U4,U5,U6
20   FORMAT (' THE INDEX OF ZONE AXIS,'
    /          /3X,'U1,U2...U6 = ',6F10.6)
     WRITE( * ,30)
30   FORMAT(' INPUT THE RANGE OF INDEX FOR '
    / ,'RECIPROCAL POINTS:',/,3X,'IMAX = ',\)
     READ( * , * ) IMAX
     WRITE(6,40) IMAX,IMAX
40   FORMAT(' THE RANGE OF INDEX FOR RECIPR',
    /'OCAL POINTS IS FROM - ',I1,' TO + ',I1)
     WRITE( * ,50)
50   FORMAT(' INPUT THE NUMBER OF OUTPUT '
    /,'DIFFRACTION POINTS:'/3X,'NPT = '\)
     READ( * , * ) NPT
     WRITE(6,60) NPT
60   FORMAT(' THE NUMBER OF OUTPUT ',
    / 'DIFFRACTION POINTS IS ',I3/)
     WRITE( * ,70)
70   FORMAT(1X,'WAITTING ... ')
     UP1 = FUN1(U6,U4,U2,U3)
```

```
      UP2 = FUN2(U2,U3,U1,U5)
      UP3 = FUN3(U1,U5,U6,U4)
      NN = 0
      DO 180 N1 =- IMAX,IMAX
      DO 180 N2 =- IMAX,IMAX
      DO 180 N3 =- IMAX,IMAX
      DO 180 N4 =- IMAX,IMAX
      DO 180 N5 =- IMAX,IMAX
      DO 180 N6 =- IMAX,IMAX
      G1 = FLOAT(N1)
      G2 = FLOAT(N2)
      G3 = FLOAT(N3)
      G4 = FLOAT(N4)
      G5 = FLOAT(N5)
      G6 = FLOAT(N6)
      GP11 = FUN1(G6,G4,G2,G3)
      GP22 = FUN2(G2,G3,G1,G5)
      GP33 = FUN3(G1,G5,G6,G4)
      UPGP = UP1 * GP11 + UP2 * GP22 + UP3 * GP33
      IF(ABS(UPGP) - 1.0E - 6) 80,80,180
80    SG = 0.0
      GV1 = FUN1(G3,G2,G6,G4)
      GV2 = FUN2(- G4, - G6,G5, - G1)
      GV3 = FUN3(G5, - G1,G3,G2)
      DO 110 I = 1,6
      Z(I) = 0.5 * PI * (GV1 * T(1,I) + GV2 * T(2,I) + GV3 * T(3,I))
      C(I) = COS(Z(I))
      IF(ABS(Z(I)) - 1.0E - 10) 90,90,100
90    SM(I) = 1.0
      GO TO 110
100   SM(I) = SIN(Z(I))/Z(I)
110   CONTINUE
      DO 170 I = 1,4
      IJ = I + 1
      DO 170 J = IJ,5
      JK = J + 1
      DO 160 K = JK,6
      T1 = T(1,K) * (T(2,I) * T(3,J) - T(3,I) * T(2,J))
```

```
      T2 = T(2,K) * (T(3,I) * T(1,J) - T(1,I) * T(3,J))
      T3 = T(3,K) * (T(1,I) * T(2,J) - T(2,I) * T(1,J))
      V(I,J,K) = T1 + T2 + T3
      V(I,J,K) = ABS(V(I,J,K))
      IF(V(I,J,K) - 1.0E - 10) 160,160,120
120   VSM = V(I,J,K) * SM(I) * SM(J) * SM(K)
      DO 150 L = 1,6
      IF(((L - I) * (L - J) * (L - K)).EQ.0)GOTO 150
      DO 140 M = 1,6
      IF(((M - I) * (M - J) * (M - K) * (M - L)).EQ.0)GOTO 140
      DO 130 N = 1,6
      IF(((N - I) * (N - J) * (N - K) * (N - L)  * (N - M)).EQ.0)
     /                                        GO TO 130
      SG = SG + VSM * C(L) * C(M) * C(N)
130   CONTINUE
140   CONTINUE
150   CONTINUE
160   CONTINUE
170   CONTINUE
      NN = NN + 1
      S(NN) = ABS(SG)
      L1(NN) = N1
      L2(NN) = N2
      L3(NN) = N3
      L4(NN) = N4
      L5(NN) = N5
      L6(NN) = N6
      IF(NN.GE.1500) GO TO 190
180   CONTINUE
190   WRITE( * ,200) NN
      WRITE(6,200) NN
200   FORMAT(' THE NUMBER OF CALCULATED '
     /        ,'DIFFRACTION POINTS IS ',I3)
      M = NN - 1
      DO 230 I = 1,M
      L = I + 1
      DO 220 J = L,NN
      IF(S(J) - S(I)) 220,220,210
```

```
210    A = S(I)
       S(I) = S(J)
       S(J) = A
       IB = L1(I)
       L1(I) = L1(J)
       L1(J) = IB
       IC = L2(I)
       L2(I) = L2(J)
       L2(J) = IC
       ID = L3(I)
       L3(I) = L3(J)
       L3(J) = ID
       IE = L4(I)
       L4(I) = L4(J)
       L4(J) = IE
       KF = L5(I)
       L5(I) = L5(J)
       L5(J) = KF
       IG = L6(I)
       L6(I) = L6(J)
       L6(J) = IG
220    CONTINUE
230    CONTINUE
       DO 370 L = 2,NPT
       S(L) = S(L)/S(1)
       GP1(L) = FUN1 (FLOAT(L6(L)),FLOAT(L4(L)),
      /                  FLOAT(L2(L)),FLOAT(L3(L)))
       GP2(L) = FUN2(FLOAT(L2(L)),FLOAT(L3(L)),
      /                  FLOAT(L1(L)),FLOAT(L5(L)))
       GP3(L) = FUN3 (FLOAT(L1(L)),FLOAT(L5(L)),
      /                  FLOAT(L6(L)),FLOAT(L4(L)))
       GP(L) = SQRT(GP1(L) * * 2 + GP2(L) * * 2 + GP3(L) * * 2)
       IF(L.NE.2) GO TO 300
       A1 = GP1(2)/GP(2)
       A2 = GP2(2)/GP(2)
       A3 = GP3(2)/GP(2)
       UP = SQRT(UP1 * * 2 + UP2 * * 2 + UP3 * * 2)
       C1 = UP1/UP
```

```
      C2 = UP2/UP
      C3 = UP3/UP
      B1 = C2 * A3 - A2 * C3
      B2 = C3 * A1 - C1 * A3
      B3 = C1 * A2 - C2 * A1
      B = SQRT(B1 * * 2 + B2 * * 2 + B3 * * 2)
      B1 = B1/B
      B2 = B2/B
      B3 = B3/B
300   X(L) = A1 * GP1(L) + A2 * GP2(L) + A3 * GP3(L)
      Y(L) = B1 * GP1(L) + B2 * GP2(L) + B3 * GP3(L)
      X(L) = X(L)/GP(2)
      Y(L) = Y(L)/GP(2)
      IF(ABS(X(L)) - 1.0E - 10) 320,320,310
310   TG = Y(L)/X(L)
      IF(X(L).LT.0.) GO TO 340
      IF(Y(L).LT.0.) GO TO 350
      FAI(L) = ATAN(TG)
      GO TO 360
320   IF(Y(L).LT.0.) GO TO 330
      FAI(L) = 0.5 * PI
      GO TO 360
330   FAI(L) = 1.5 * PI
      GO TO 360
340   FAI(L) = ATAN(TG) + PI
      GO TO 360
350   FAI(L) = ATAN(TG) + 2.0 * PI
360   FAI(L) = FAI(L) * 180.0/PI
      IF(L.EQ.2) GO TO 370
      GP(L) = GP(L)/GP(2)
370   CONTINUE
      S(1) = 1.0
      FAI(1) = 0.0
      GP(1) = 0.0
      X(1) = 0.0
      Y(1) = 0.0
      GP(2) = 1.0
      WRITE( * ,400)
```

```
      WRITE(6,400)
400   FORMAT(/2X,'I',2X,'h',1X,'k',1X,'l',1X
     /,'m',1X,'n',1X,'q',6X,'X',12X,'Y',9X,
     /'G',7X,'FAI',7X,'S',7X,'SI/(SI)0'/)
      DO 410 I = 1,NPT
      SI = S(I) * * 2
      WRITE( * ,420) I,L1(I),L2(I),L3(I),L4(I),
     /L5(I),L6(I),X(I),Y(I),GP(I),FAI(I),S(I),SI
      WRITE(6,420) I,L1(I),L2(I),L3(I),L4(I),
     /L5(I),L6(I),X(I),Y(I),GP(I),FAI(I),S(I),SI
      WRITE(10,430) X(I),Y(I),SI
410   CONTINUE
420   FORMAT(1X,I2,1X,6I2,2E12.4,E10.4,F7.2,2E11.4)
430   FORMAT(1X,3E13.4)
      CLOSE(10)
      STOP
      END
```

程序 2-2 电子衍射花样的模拟图

一、程序名:DPPLT

二、功能

将记录有衍射斑点的坐标及相对衍射强度(运行程序 2-1 QSCRST 所得到的准晶二十面体相的电子衍射花样)的数据文件,在屏幕上画出衍射花样图.

三、原理

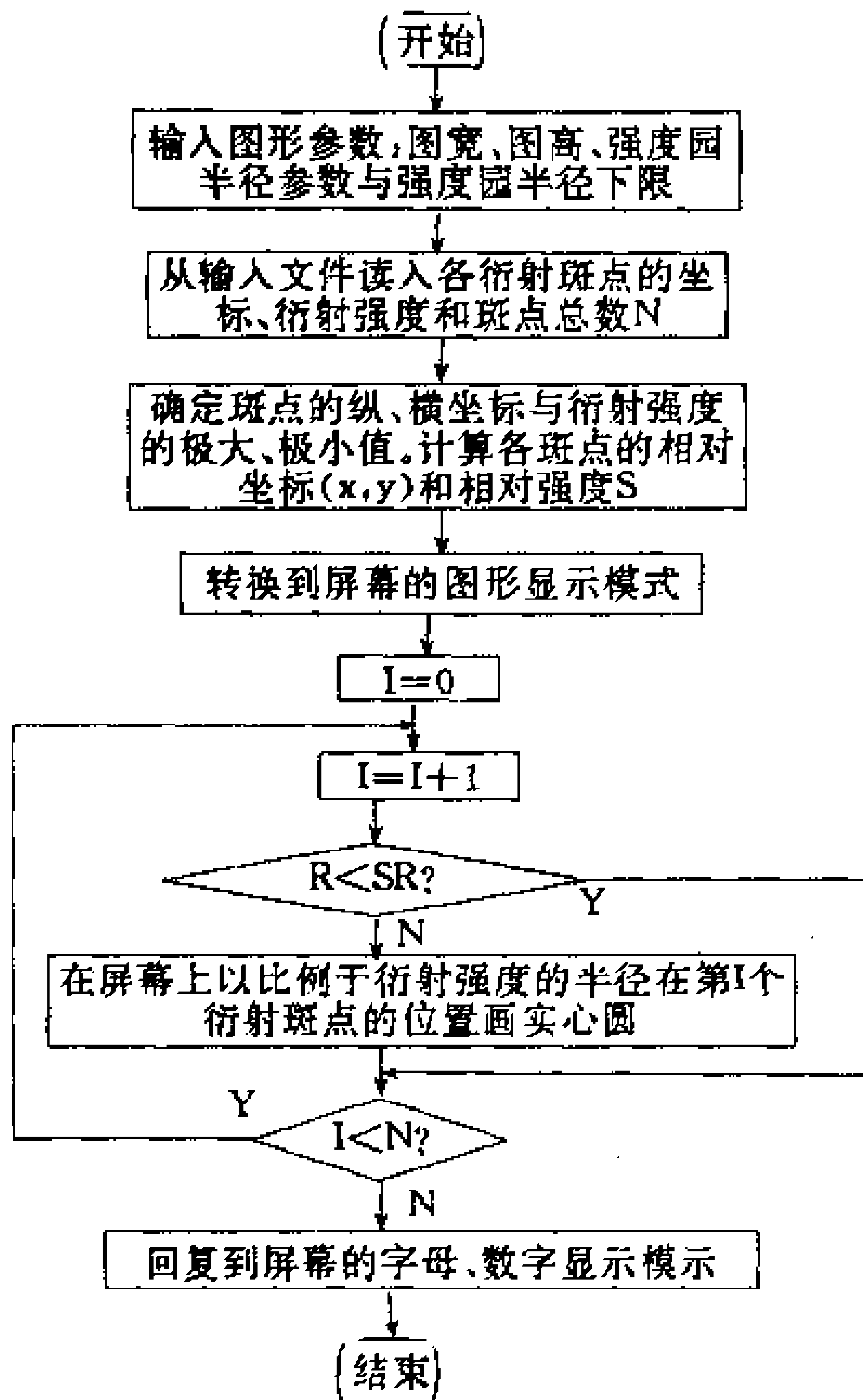
1. 从输入数据文件读入每个衍射斑点的坐标和衍射强度.

2. 按输入的图形参数要求,将读入的各衍射斑点数据转换成相对坐标和强度圆半径 R.

3. 调用画图子程序 PLOT,在每个衍射斑点处以相应的强度

圆半径为半径画实心圆，在屏幕上显示衍射花样图.

四、流程图 2－2



流程图2—2

五、变量说明

* 为键入的输入变量；* * 为从数据文件读入的输入变量.

WD*：图形宽度.

HT*：图形高度.

RP*：强度圆半径参量. 以此调节表示斑点的衍射强度的实心圆的大小.

SR*：强度圆半径下限，小于此值的衍射斑点被略去不画出.

N**：输入数据文件中衍射斑点的总数.

X(I)**，Y(I)**，S(I)**：I = 1，N. 分别是第 I 个衍射斑点的纵、横坐标与相对衍射强度.

IX，IY，R：电子衍射花样图上，分别是第 I 个衍射斑点的相对纵、横坐标与强度圆半径.

六、子程序说明

1. FM(N，X，MAX，MIN)

在一组 X(I)，I = 1，N 中，确定极大值 XMAX 和极小值 XMIN.

2. SCREEN(IC)，PLOT(IX，IY，IC)

皆为在屏幕上画图用的汇编子程序，详细说明参见程序 7-7 SOLITN

3. CIRCLE(IXC，IYC，R，IC)

调用 PLOT(IX，IY，IC)，以 IXC，IYC 为圆心，R 为半径，在屏上画白色(当 IC = 3 时)的实心圆.

七、计算实例

将从程序 2-1 QSCRST 算得的如 QCDATA 的准晶二十面体相的电子衍射花样的数据文件，采用本程序画图. 图形的宽度和高度皆取 100.0，强度圆半径参数取 6.0，强度圆半径下限取 0.3，即可画出衍射花样.

本程序运行时，一方面从 QCDATA 的文件(见程序 2－1)读入衍射花样数据，另一方面采用人机对话方式，按屏幕提示以自由格式键入输入数据，运行后在屏幕上画出电子衍射花样(见图

2-7).

运行指令:DPPLT QCDATA

八、源程序:DPPLT·FOR

```
                  PROGRAM DPPLT
      DIMENSION X(200),Y(200),S(200)
      IX0 = 150
      IY0 = 100
      OPEN (1,FILE = ' ',STATUS = 'OLD')
      WRITE( * ,'(" INPUT THE WIDTH OF PLOT"
     / ,":                              WD = ",\)')
      READ( * , * ) WD
      WRITE( * ,'(" INPUT THE HEIGHT OF PLOT"
     / ,":                              HT = ",\)')
      READ( * , * ) HT
      WRITE( * ,'(" INPUT RADIUS PARAMETER"
     /," OF INTENSITY CIRCLE: RP = "\)')
      READ( * , * ) RP
      WRITE( * ,'(" INPUT THE LOWER LIMIT"
     /," OF INTENSITY,           SR = "\)')
      READ( * , * ) SR
      I = 1
10    READ (1, * ,END = 20) X(I),Y(I),S(I)
      IF(S(I).LT.SR) GO TO 10
      I = I + 1
      GO TO 10
20    N = I - 1
      CALL FM(N,X,MAXX,MINX)
      CALL FM(N,Y,MAXY,MINY)
      CALL FM(N,S,MAXS,MINS)
      XD = MAXX - MINX
      YD = MAXY - MINY
      SD = MAXS - MINS
      RX = WD/XD
      RY = HT/YD
      RR = RP/SD
```

```
      CALL SCREEN(4)
      DO 30 I = 1,N
      IX = INT(RX * X(I)) + IX0
      IY = INT(RY * Y(I)) + IY0
      R = RR * S(I)
      IF(R.LT.0.1E-4) GO TO 30
      CALL CIRCLE(IX,IY,R,3)
 30   CONTINUE
      PAUSE '  '
      CALL SCREEN(2)
      STOP
      END
        SUBROUTINE FM(N,X,MAXX,MINX)
      DIMENSION X(200)
      MAXX = X(1)
      MINX = X(1)
      DO 10 I = 2,N
      IF (X(I).GT.MAXX) MAXX = X(I)
      IF (X(I).LT.MINX) MINX = X(I)
 10   CONTINUE
      RETURN
      END
        SUBROUTINE CIRCLE(IXC,IYC,R,IC)
      DO 20 L = 1,INT(R)
      RL = FLOAT(L)
      N = INT(3.1415926 * RL * 2.0)
      DA = 1.0/RL
      A = 0.0
      DO 10 I = 0,N
      IX = INT(RL * COS(A)) + IXC
      IY = INT((RL * SIN(A) + FLOAT(IYC)) * 0.92)
      CALL PLOT(IX,IY,IC)
 10   A = A + DA
 20   CONTINUE
      RETURN
      END
```

§ 2.2 非晶态材料的结构分析

非晶固态材料是另一大类刚性固体.普遍地说,当组成物质的原子、分子的空间排列不呈现周期性和点群对称性,长程序受到破坏,只是由于原子间的相互关联作用,使其在几个原子间距的小区间内(约 10 ～ 15 Å),仍然保持着形貌和组分的某些有序特征,这样一类特殊的物质状态统称为非晶态.也可简略地认为,非晶固体是不具有长程序,但存在短程序的固态物质.

对于晶态,我们可以采用点阵常数和晶格类型来描述其周期性和对称性,而对于非晶态,由于不具有长程序,点阵常数和晶格类型完全失去了意义,本节将论述非晶金属及合金的结构描述方法.

2.2.1 非晶材料的结构描述

原则上说,对于一块由 N 个原子构成的非晶态材料,如果能明确给出这 N 个原子中心的坐标及各原子的种类,就严格地确定了这块材料的结构.但是现有的实验技术无法确定这 $3N$ 个坐标,而且如此庞杂的一堆数字也不是描述结构的合适方式.目前普遍采用径向分布函数来统计地描述非晶态材料的微观结构.

在 X 射线衍射分析理论中,定义原子衍射的结构因子为

$$F(\boldsymbol{q}) = \sum_j f_j \exp[i(\boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0) \cdot \boldsymbol{R}_j] = \sum_j f_j \exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_j) \tag{2-59}$$

式中 $\boldsymbol{k}_0$ 为入射 X 射线的波矢,$\boldsymbol{k}$ 为散射 X 射线的波矢,$\boldsymbol{q} = \boldsymbol{k} - \boldsymbol{k}_0$ 称为动量转移;$\lambda = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{k}_0|} = \frac{2\pi}{|\boldsymbol{k}|}$ 是 X 射线波长;$\boldsymbol{R}_j$ 则为第 j 个原子的位矢;f_j 为第 j 个原子的散射因子.X 射线的衍射强度 I 正比于 $F(\boldsymbol{q})$ 的绝对值的平方:

$$I = |F(\boldsymbol{q})|^2 = F(\boldsymbol{q}) \cdot F^*(\boldsymbol{q})$$

$$= \sum_i |f_i|^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} f_i f_j^* \exp[i\boldsymbol{q} \cdot (\boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j)]$$
$$= \sum_i |f_i|^2 + \sum_i \sum_{j \neq i} f_i f_j^* \exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_{ij})$$
$$(2-60)$$

式中，$\boldsymbol{R}_{ij} = \boldsymbol{R}_i - \boldsymbol{R}_j$. 与晶态不同，对于非晶态情形，$\boldsymbol{R}_{ij}$ 的值不能分别求出，故我们只能计算平均强度. 在原子之间相对取向任意的情况下，可对 $\boldsymbol{q}$ 与 $\boldsymbol{R}_{ij}$ 的夹角 θ 取平均. 如图 2-8 所示. 由此算得(2-60)式中指数项的平均值：

$$\overline{\exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_{ij})} = \frac{1}{4\pi R_{ij}^2} \int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} \exp(i\boldsymbol{q} \cdot \boldsymbol{R}_{ij}) R_{ij}^2 \sin\theta d\theta d\varphi$$
$$= \frac{\sin(q \cdot R_{ij})}{qR_{ij}} \qquad (2-61)$$

式中 $q = |\boldsymbol{q}|$，$R_{ij} = |\boldsymbol{R}_{ij}|$. 将(2－61)式代入(2－60)式，就得到无规取向的原子阵列的平均弹性散射强度为

$$I(q) = \sum_i |f_i|^2 + \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N f_i f_j^* \frac{\sin(q \cdot R_{ij})}{qR_{ij}}. \qquad (2-62)$$

此式称为德拜公式.

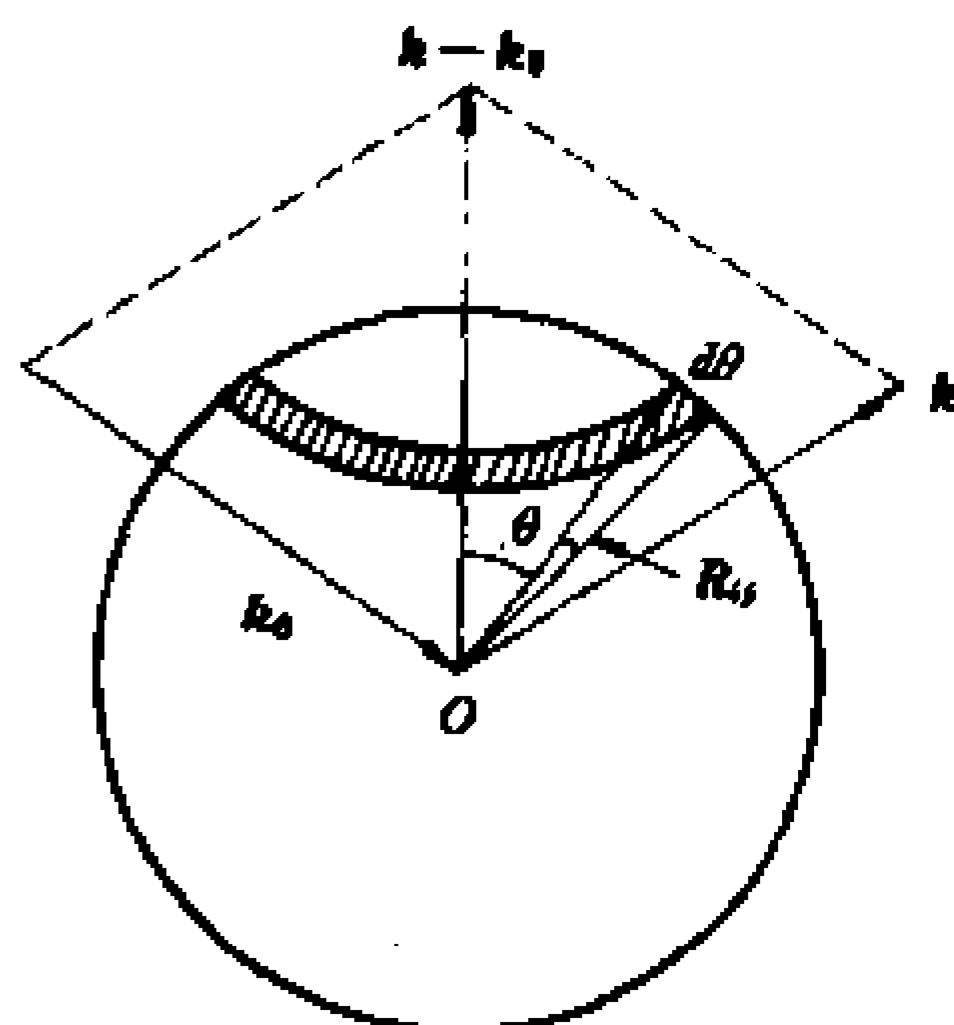


图 2-8　计算 $e^{i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{ij}}$ 平均值的示意图

定义径向分布函数

$$\mathrm{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho_{ij}(r) \qquad (2-63)$$

它是以第 i 个原子为中心，半径在 r 与 $r + dr$ 之间的球壳内的 j 原子的数目. 引入此概念就可将(2－62)式第二项的第二个求和写成积分，变为

$$I(q) = \sum_i |f_i|^2 + \sum_i f_i f_j^* \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 \rho_{ij}(r) \sin(qr)}{qr} dr$$

$$(2-64)$$

令 $\bar{\rho}_j$ 为样品的 j 原子的平均密度，加上和减去包含 $\bar{\rho}_j$ 的项，得到

$$I(q) = \sum_i |f_i|^2 + \sum_i f_i f_j^* \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 [\rho_{ij}(r) - \bar{\rho}_j] \sin(qr)}{qr} dr + \sum_i f_i f_j^* \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 \bar{\rho}_j \sin(qr)}{qr} dr \qquad (2-65)$$

由于 $\frac{\sin(qr)}{qr}$ 是个振荡的函数，其值随 r 的增大而迅速衰减，因此可以略去上式中数值比较小的第二个积分. 从物理意义上来说，第二项积分代表具有严格均匀电子密度的假想物体所散射的强度. 这种物体的散射，只发生在小角度上，在 $\theta > 3°$ 时就可忽略；在 $\theta < 3°$ 范围内，这散射又往往被透射的原线束掩盖了. 因而除非用特殊的实验技术，一般是观测不到的. 如果我们将注意力集中在实验能观测得到的强度上，并注意到短程有序范围只有几个原子，此项就可忽略.

进一步假设所有的原子都相同，即只含一种原子的情形，可将(2－65)式简化为

$$I(q) = Nf^2 + Nf^2 \int_0^\infty \frac{4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \sin qr}{qr} dr \qquad (2-66)$$

引入结构因数(或称相干函数)

$$a(q) = \frac{I(q)}{Nf^2} = I_a(q)/f^2 \qquad (2-67)$$

及偶分布函数(有些文献称为偶相关函数)

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \qquad (2-68)$$

有 $$a(q) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} dr \qquad (2-69)$$

式中 ρ_0 为平均原子密度；$I_a(q)$ 为平均每个原子的相干散射强度. 结构因数是平均每个原子的相干散射强度与单个孤立原子的相干

散射强度的比值，是可从实验测量和计算得到的量. 图 2-9 给出各态物质的偶分布函数示意图. $4\pi r^2[\rho(r)-\rho_0]$ 称为差分原子分布函数.

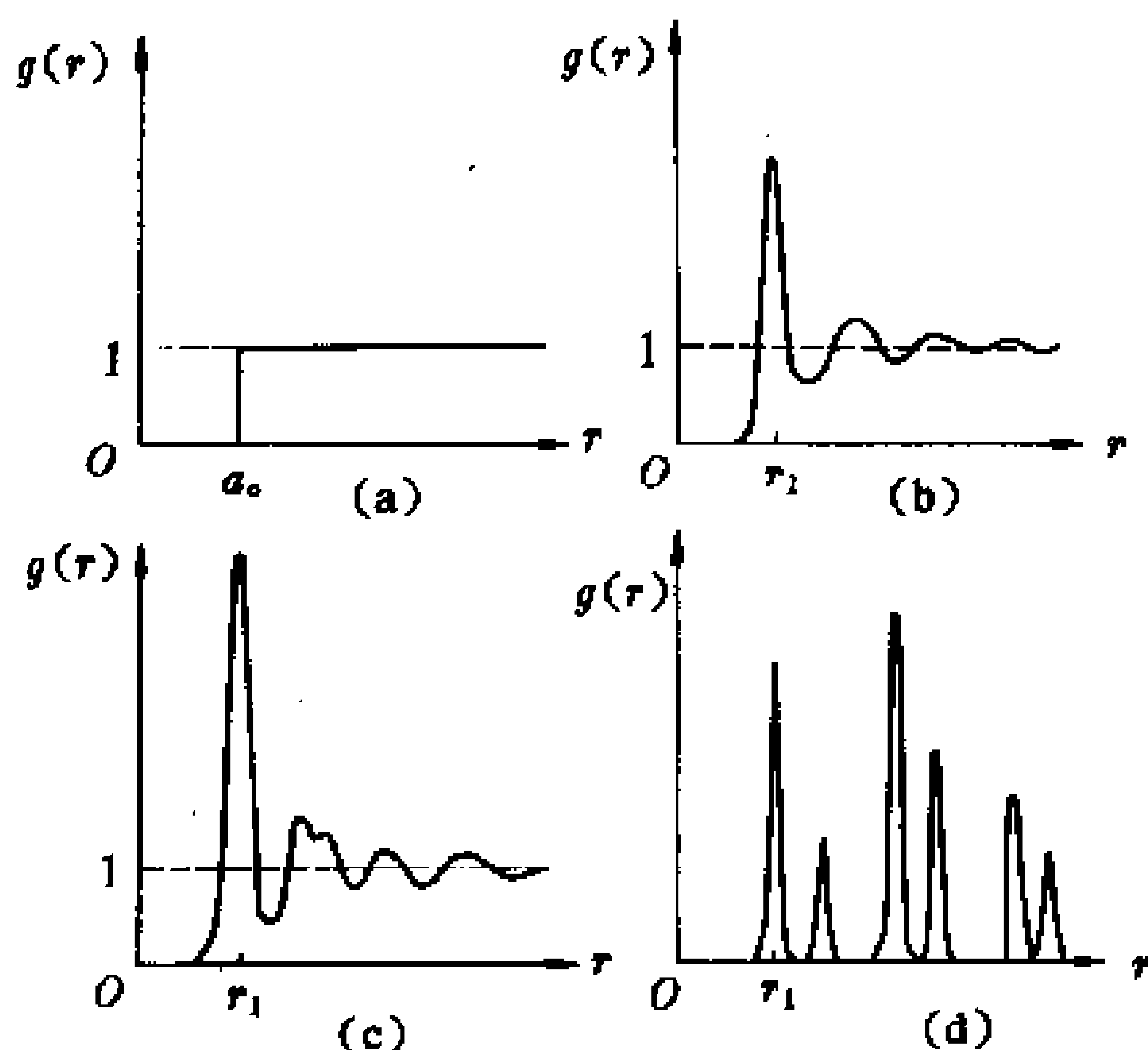


图 2-9　各态物质的偶分布函数示意图

(*a*) 气态　(*b*) 液态　(*c*) 非晶态　(*d*) 晶态

根据 δ 函数的定义，有

$$\lim_{q\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{-q}^{q}\exp(iqx)dq=\lim_{q\to\infty}\frac{1}{\pi}\frac{\sin(qx)}{x}=\delta(x)$$

$$\lim_{q\to\infty}\frac{1}{2\pi}\int_{0}^{q}\exp(iqx)dq=\frac{1}{2}\delta(x) \qquad (2-70)$$

将(2 － 67) 式代入(2 － 66) 式，作反傅里叶(Fourier) 变换，并利用(2 － 70) 式，得到

$$\int_0^\infty[a(q)-1]\frac{2}{\pi}qr'\sin(qr')dq$$

$$=\int_0^\infty 4\pi r^2[\rho(r)-\rho_0]\frac{4r'}{r}\cdot\frac{1}{2\pi}\int_0^\infty\sin(qr)\sin(qr')drdq$$

$$=4\pi r'^2[\rho(r')-\rho_0] \qquad (2-71)$$

整理后，有

$$\begin{aligned}\mathrm{RDF}(r) &= 4\pi r^2\rho(r) \\ &= 4\pi r^2\rho_0 + \frac{2r}{\pi}\int_0^{\infty} q[a(q)-1]\sin(qr)dq \qquad (2-72)\end{aligned}$$

从(2 − 59)和(2 − 72)式可知，将实验测得的衍射强度 $I(q)$ 作反傅里叶变换，就可得到径向分布函数. 德拜和麦克(Menke)首先将此方法用于液态汞结构的研究. 在 § 2.3 讨论液态金属的结构时我们还要用到它.

从径向分布函数曲线可进一步算得近邻原子间距和配位数. $4\pi r^2\rho(r)$ 曲线随着 r 增大而在 $4\pi r^2\rho_0$ 曲线附近上下振荡，按照径向分布函数的定义，在 $4\pi r^2\rho(r)$ 曲线上第一峰下的面积就是最近邻原子壳层内原子的数目，即配位数，而曲线峰值对应的 r 则给出最近邻原子的位置. 次近邻、第三近邻 …… 可依此类推. 作为例子，图 2-10 给出了非晶钴的径向分布函数，曲线的峰值分别给出最近邻、次近邻与第三近邻的位置. 配位数(即最近邻原子的数目)可由积分

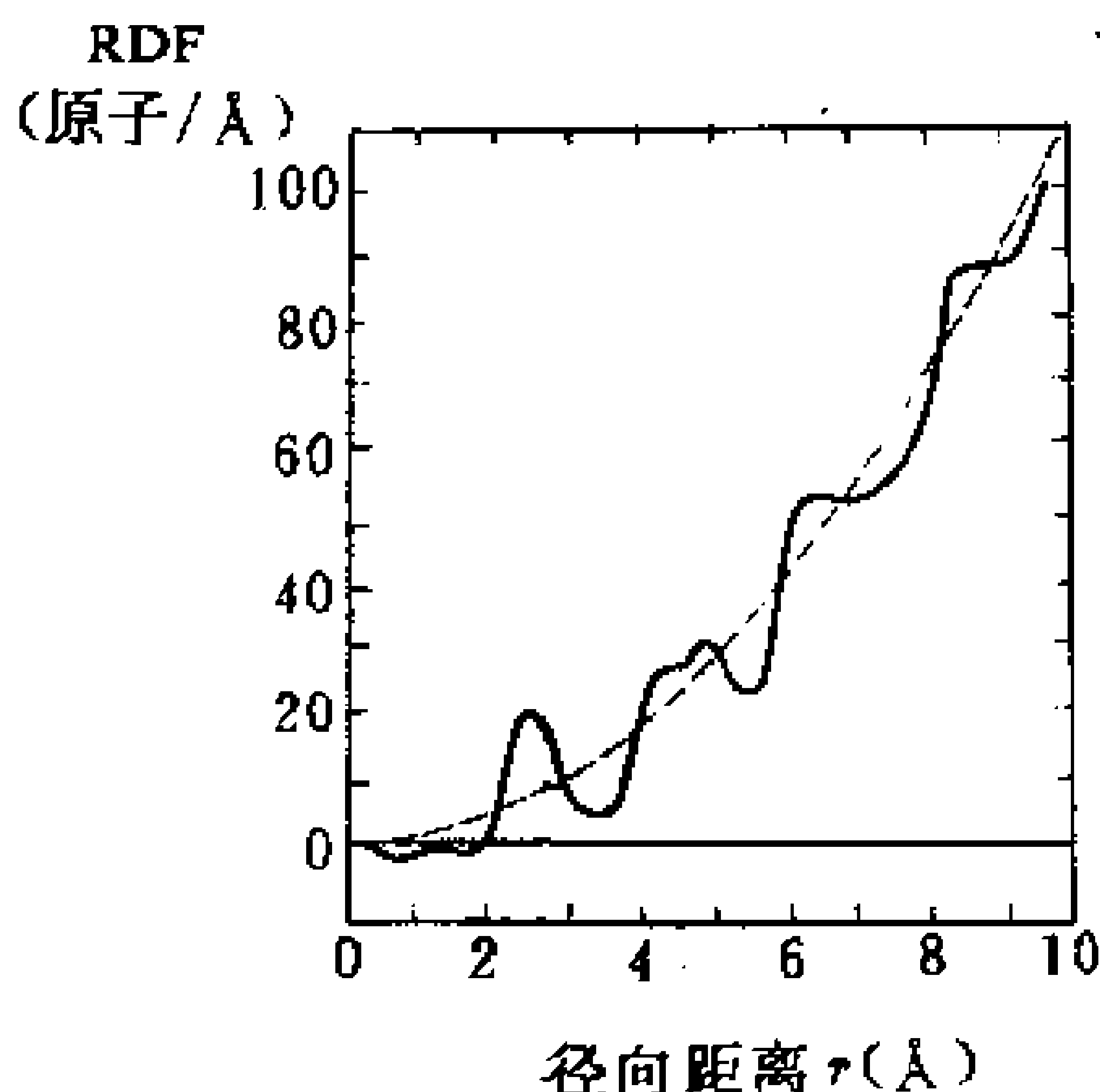


图 2-10　非晶钴的径向分布函数，虚线表示 $4\pi r^2\rho_0$

$$\int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2\rho(r)dr \qquad (2-73)$$

求得. 此积分给出半径在 r_1 与 r_2 之间的球壳内的原子数. 图中虚线为 $4\pi r^2\rho_0$，它是物质密度取平均值时的结果. 从图可见，当 r 逐渐增大时，峰和谷越来越不明显，这表明短程序只在几个原子范围内

起作用，再远就只有平均效果了.

在非晶态结构分析中，也常用到约化径向分布函数 $G(r)$. 其定义是

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] \qquad (2-74)$$

将它代入(2 − 71)式，得到

$$G(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty q[a(q) - 1]\sin(qr)dr \qquad (2-75)$$

总之，非晶态材料的结构可用不同形式的三个分布函数 RDF(r)，$g(r)$ 及 $G(r)$ 表示，可根据问题的需要选用. 由于用实测结构因数 $a(q)$ 计算 $G(r)$ 最为简便，所以一般先从 $a(q)$ 算出 $G(r)$，再从 $G(r)$ 算出其余两个. $g(r)$，RDF(r) 与 $G(r)$ 的关系分别为

$$\mathrm{RDF}(r) = 4\pi r^2\rho_0 + rG(r) \qquad (2-76)$$

$$g(r) = 1 + \frac{G(r)}{4\pi r\rho_0} \qquad (2-77)$$

2.2.2　含有多种原子的物质的径向分布函数

大多数非晶态材料，都含有两种或两种以上原子. 下面讨论它们的结构描述.

一、二元系材料的径向分布函数

设所讨论的非晶态合金的成分为 A_xB_y，A 和 B 分别为元素的种类，x 和 y 分别为这两种元素的原子百分数，下面导出合金分布函数与可从实验测定的结构因数之间的关系.

在此情况下，原子分布可看作三种分布的叠加：

1. 以样品中任一 A 原子为中心，其周围 A 原子的径向分布.

因为不考虑 B 原子的存在，故这种径向分布函数为 $4\pi r^2\rho_{A\text{-}A}(r)$，此处 $\rho_{A\text{-}A}(r)$ 为距某个取作中心的 A 原子的距离为 r 处的 A 原子的平均密度. 类似于(2 − 75)式，与 $\rho_{A-A}(r)$ 相应的偏偶分布函数(有些文献称为偏偶相关函数)为

$$g_{A-A}(r) = \frac{\rho_{A-A}(r)}{\rho_0^A} \qquad (2-78)$$

式中 ρ_0^A 为样品中 A 原子的平均密度，有 $\rho_0^A = x\rho_0$，类似于(2－69)式，与 $g_{A-A}(r)$ 相应的偏结构因数(或叫偏干涉函数)为

$$a_{A-A}(q) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0^A [g_{A-A}(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} dr \qquad (2-79)$$

对(2－79)式作反傅里叶变换，可得到相应于这种分布的偏约化分布函数

$$G_{A-A}(r) = 4\pi r[\rho_{A-A}(r) - \rho_0^A] = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty q[a_{A-A}(q) - 1]\sin qr dq \qquad (2-80)$$

2. 以任一 B 原子为中心，其周围 B 原子的径向分布.

由于 B—B 原子对的相互关系类似于 A—A 原子对的关系，故有

$$a_{B-B}(q) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0^B [g_{B-B}(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} dr \qquad (2-81)$$

$$G_{B-B}(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty q[a_{B-B}(q) - 1]\sin qr dq \qquad (2-82)$$

3. 以任一 A 原子为中心，其周围 B 原子的径向分布.

和上面两种分类类似，有

$$a_{A-B}(q) = 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0^B [g_{A-B}(r) - 1] \frac{\sin qr}{qr} dr \qquad (2-83)$$

$$G_{A-B}(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty q[a_{A-B}(q) - 1]\sin qr dq \qquad (2-84)$$

很明显，以 B 原子为中心，其周围 A 原子径向分布也可用类似的表达式表示.

非晶样品的 X 射线衍射实验给出的是总散射强度曲线，而前述三种分布 $g_{A-A}(r)$，$g_{B-B}(r)$ 及 $g_{A-B}(r)$ 对总散射强度都有贡献，

每种分布贡献的多少既决定于分布本身(分别以 $a_{A-A}(q)$、$a_{B-B}(q)$ 和 $a_{A-B}(q)$ 表示),也决定于样品中各组元的含量和原子散射因子. 为了讨论方便起见,将 A 和 B 原子的原子百分含量分别改用 c_A 和 c_B 表示,散射因子分别用 f_A 和 f_B 表示. 则对 $g_{A-A}(r)$ 分布来说,组元含量和原子散射因子对衍射强度的影响能力可分别用 c_A^2 及 $f_A^2/(\bar{f})^2$ 表示. $\bar{f}$ 是平均原子散射因子,可取 $\bar{f}=(c_Af_A+c_Bf_B)$. c_A^2 和 $f_A^2/(\bar{f})^2$ 称为权重因子. 对其它两种分布也可采用类似的权重因子,因此全结构因数应为各偏结构因数加权后的和,即

$$a(q)=\frac{c_A^2f_A^2}{\bar{f}^2}a_{A-A}(q)+\frac{c_B^2f_B^2}{\bar{f}^2}a_{B-B}(q)+\frac{2c_Ac_Bf_Af_B}{\bar{f}^2}a_{A-B}(q) \tag{2-85}$$

式中权重因子之和等于 1,即

$$\frac{c_A^2f_A^2}{\bar{f}^2}+\frac{c_B^2f_B^2}{\bar{f}^2}+\frac{2c_Ac_Bf_Af_B}{\bar{f}^2}=1 \tag{2-86}$$

类似于(2 − 69)和(2 − 85)式之间的关系,全偶分布函数 $g(r)$ 也是各偏偶分布函数加权后的和,即

$$g(r)=\frac{c_A^2f_A^2}{\bar{f}^2}g_{A-A}(r)+\frac{c_B^2f_B^2}{\bar{f}^2}g_{B-B}(r)+\frac{2c_Ac_Bf_Af_B}{\bar{f}^2}g_{A-B}(r) \tag{2-87}$$

(2 − 85)式表示的全结构因数 $a(q)$ 和(2 − 87)式表示的全偶分布函数 $g(r)$ 之间有类似于(2 − 69)式的关系:

$$a(q)=1+\int_0^{\infty}4\pi r^2\rho_0[g(r)-1]\frac{\sin qr}{qr}dr \tag{2-88}$$

代之(2 − 67)式的是

$$a(q)=\frac{I_a(q)-(\overline{f^2}-\bar{f}^2)}{\bar{f}^2} \tag{2-89}$$

式中 $\overline{f^2}=c_Af_A^2+c_Bf_B^2$. 将(2 − 88),(2 − 89)与(2 − 69)式比较,可见在含二种原子的全结构因数 $a(q)$ 中,除用平均原子散射因子 $\bar{f}$ 代替 f 以外,还多了一项$(\overline{f^2}-\bar{f}^2)$,这一项是随 q 的增加而单调地减少的劳厄单调漫散射,它是由于两种不同散射因子的原子无序分布引起的,是与非晶态结构无关的,故应从实测的相干散射强

度中扣除.

二、多元系材料的径向分布函数

在考虑含有 n 种原子的非晶态样品的散射时，可以把适用于两种原子的(2－85)和(2－87)式加以推广，写成更一般的形式：

$$a(q)=\sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n}W_{ij}a_{ij}(q) \qquad (2-90)$$

$$g(r)=\sum_{i}^{n}\sum_{j}^{n}W_{ij}g_{ij}(r) \qquad (2-91)$$

式中权重因子 $W_{ij}=\frac{C_iC_jf_if_j}{\bar{f}^2}$，$\bar{f}=\sum_{i}^{n}C_if_i$，$C_i$ 和 C_j 分别为第 i 种和第 j 种原子的浓度，而

$$a(q)=1+\int_0^\infty 4\pi r^2\rho_0[g(r)-1]\frac{\sin qr}{qr}dr \qquad (2-92)$$

$$G(r)=4\pi r\rho_0[g(r)-1]=\frac{2}{\pi}\int_0^\infty q[a(q)-1]\sin qr dq \qquad (2-93)$$

$$g(r)=1+\frac{G(r)}{4\pi r\rho_0} \qquad (2-94)$$

$$\mathrm{RDF}(r)=4\pi r^2\rho(r)=4\pi r^2\rho_0+rG(r) \qquad (2-95)$$

上面各式表面上是从特殊情况推广得到的，但对含多种原子的一般情况进行严格推导后得到的公式与它们完全相同.

2.2.3 径向分布函数(RDF)测定的公式和数据处理

一、引入衰减因子，消除截止效应

由(2－93)式可见，傅里叶变换中 q 的积分上限为无穷，但实际测量中 q 的上限只能达到有限的值 q_{max}，这将引起截止效应. 若

直接用 q_{max} 作为(2－93)式的积分上限，则将带来截止效应误差，使变换后的原子分布函数上叠加许多鬼峰，导致真峰难以辨别. 为消除截止效应，可采用加速收敛的办法，为此引入衰减因子 α^2，将(2－93)式中的被积函数乘以 $e^{-\alpha^2 q^2}$，使被积函数在 q 接近 q_{max} 时趋于零. 这样(2－93)式成为

$$G(r) = \frac{2}{\pi}\int_0^{q_{max}} q[a(q) - 1]e^{-\alpha^2 q^2}\sin qr dq \qquad (2-96)$$

α^2 取值一般视 q_{max} 大小而定，若 q_{max} 大，则 α^2 取值小，反之就大. 对于 $\text{Mo}K_\alpha$ 辐射，$q_{max} = 17.4\,\text{Å}^{-1}$ 来说，α^2 取 0.012 比较合适.

二、吸收偏振修正

若试样的 $\mu t \leqslant 3$(μ 为线吸收系数，t 为样品厚度)时，有部分X射线透过样品，必须进行吸收修正. 这种修正随实验装置的安排不同而不同. 对于对称反射装置，吸收因子是

$$A(2\theta) = \frac{1}{2\mu}[1 - \exp(-2\mu t/\sin\theta)] \qquad (2-97)$$

而对于透射法测量，则用

$$A(2\theta) = \frac{\sec\theta}{\exp[-\mu t(1 - \sec\theta)]} \qquad (2-98)$$

对多组元系统，线吸收系数 μ 应按组元平均，即用平均吸收系数 $\bar{\mu}$ 代替 μ，

$$\bar{\mu} = \bar{\rho}(\sum_i^n C_i A_i \mu_i/\rho_i) \qquad (2-99)$$

式中 $\bar{\rho}$ 为测得的样品的质量密度(g/cm³)；C_i 为第 i 种原子的原子数百分比含量；A_i 为第 i 种原子的原子量.

如果 $\mu t > 3$，相当于无限厚的样品，吸收因子 $A = \frac{1}{2\mu}$，它与散射角 θ 无关，故不必作吸收修正.

X 射线经样品和单色器散射后都发生偏振，故要作偏振修正，修正所用的偏振因子为

$$P(2\theta)=\frac{1+\cos^2 2\theta_C\cos^2 2\theta}{1+C}=\frac{1+B\cos^2 2\theta}{1+C} \qquad (2-100)$$

式中 θ_C 为晶体单色器的布拉格角;C 为光程常数,当单色器装在衍射束中时,$C=1$;而装在入射束中时,$C=B$.

设实验测得的 X 射线散射强度是 $I_0(q)$,经吸收偏振修正后的值为 $I_1(q)$,那么

$$I_1(q)=\frac{I_0(q)}{P\cdot A} \qquad (2-101)$$

三、非弹性散射与多重散射的扣除

在衍射线束中如采用高分辨的晶体单色器时,就基本上没有非弹性散射. 但若采用石墨单色器,由于通频带较宽,非弹性散射仍能部分通过. 平均一个原子的非弹性散射强度以 $I_{in}(q)$ 表示.

样品这一部分的弹性散射被另一部分再散射,称为多重散射,多重散射的值 $I_{ms}(q)$ 可达到 $I_a(q)$ 的百分之几. 但这现象主要对原子序数低的元素比较显著,在一般非晶态合金研究中此项可忽略不计.

所以,平均一个原子的相干散射强度 $I_a(q)$ 是从平均一个原子的总散射强度 $I_a'(q)$ 中扣除非弹性散射的部分 $I_{in}(q)$ 和多重散射的部分 $I_{ms}(q)$,即

$$I_a(q)=I_a'(q)-I_{in}(q)-I_{ms}(q) \qquad (2-102)$$

将上式代入(2 - 89)式中,得

$$a(q)=\frac{I_a'(q)-I_{in}(q)-I_{ms}(q)-\overline{f^2}}{\overline{f}^2}+1 \qquad (2-103)$$

非弹性散射主要是康普顿(Kompton)散射,可用下式表示

$$I_{in}(q)=\sum_j C_j I_{in}^{(j)}(q) \qquad (2-104)$$

$$I_{in}^{(j)}(q)=\{1-[1+C_{1j}q/4\pi+C_{2j}(\frac{q}{4\pi})^2]$$

$$[1+C_{3j}\frac{q}{4\pi}+C_{4j}(\frac{q}{4\pi})^2]^{-2}\}Z \qquad (2-105)$$

式中 C_j 和 Z 分别是第 j 种组成元素的原子百分浓度和原子序数.(2 − 103)式中的 $\bar{f}^2$ 和 $\overline{f^2}$ 分别是原子散射因数 $f(q)$ 的平均值平方和平方平均值.各元素的 $f(q)$ 值已有解析近似式表示.

$$\overline{f(q)}^2 = [\sum_j C_j f_j(q)]^2 \qquad (2-106)$$

$$\overline{f^2(q)} = \sum_j C_j f_j^2(q) \qquad (2-107)$$

$$f_j(q) = \sum_{i=1}^{4} A_{ij} \exp[-B_{ij}(\frac{q}{4\pi})^2] + D_j \qquad (2-108)$$

各元素(第 j 种)的有关参数 C_{ij}, A_{ij}, B_{ij} 和 D_j 可从国际X射线结晶学表中查到.

四、标准化

实验测得的样品散射强度 $I_1(q)$ 是相对强度,它随入射强度及其它实验条件的不同而异.为了便于对不同的实验结果进行比较,必须将实验测得的强度 $I_1(q)$ 标准化.

从(2 − 69)式可知,在高角度的情况(此时 q 很大),$a(q)$ 趋于1,据此可将实测强度标准化.实验表明,如果X射线衍射仪测角台调整良好,则有

$$I_a'(q) = \beta I_1(q) \qquad (2-109)$$

β 称为标准化因子,与 q 无关.用高角度法确定 β 值的公式是

$$\beta_{HA} = \frac{\int_{q_b}^{q_{max}} [\overline{f^2} + I_{in}(q) + I_{m}(q)] dq}{\int_{q_b}^{q_{max}} I_1(q) dq} \qquad (2-110)$$

式中 q_{max} 是实验所能达到的最大 q 值;q_b 是在 $I_1(q)$ 曲线上只存在微小波动的部分所对应的 q 值,一般取 $q_b > 9Å^{-1}$.

经过上述处理后,(2 − 103) 式成为

$$a(q) = \frac{\beta I_1(q) - I_{in}(q) - I_{mr}(q) - \overline{f^2}(q)}{\bar{f}^2_{(q)}}] + 1 \qquad (2-111)$$

图2-11给出了将对于 $Fe_{78.5}Si_5B_{16.5}$ 金属玻璃测得的X射线衍

射实验数据经程序 2 — 3RDF 处理后所得结果. 由此得到原子的配位数为 11.09,原子间最近邻距离为 2.8Å.

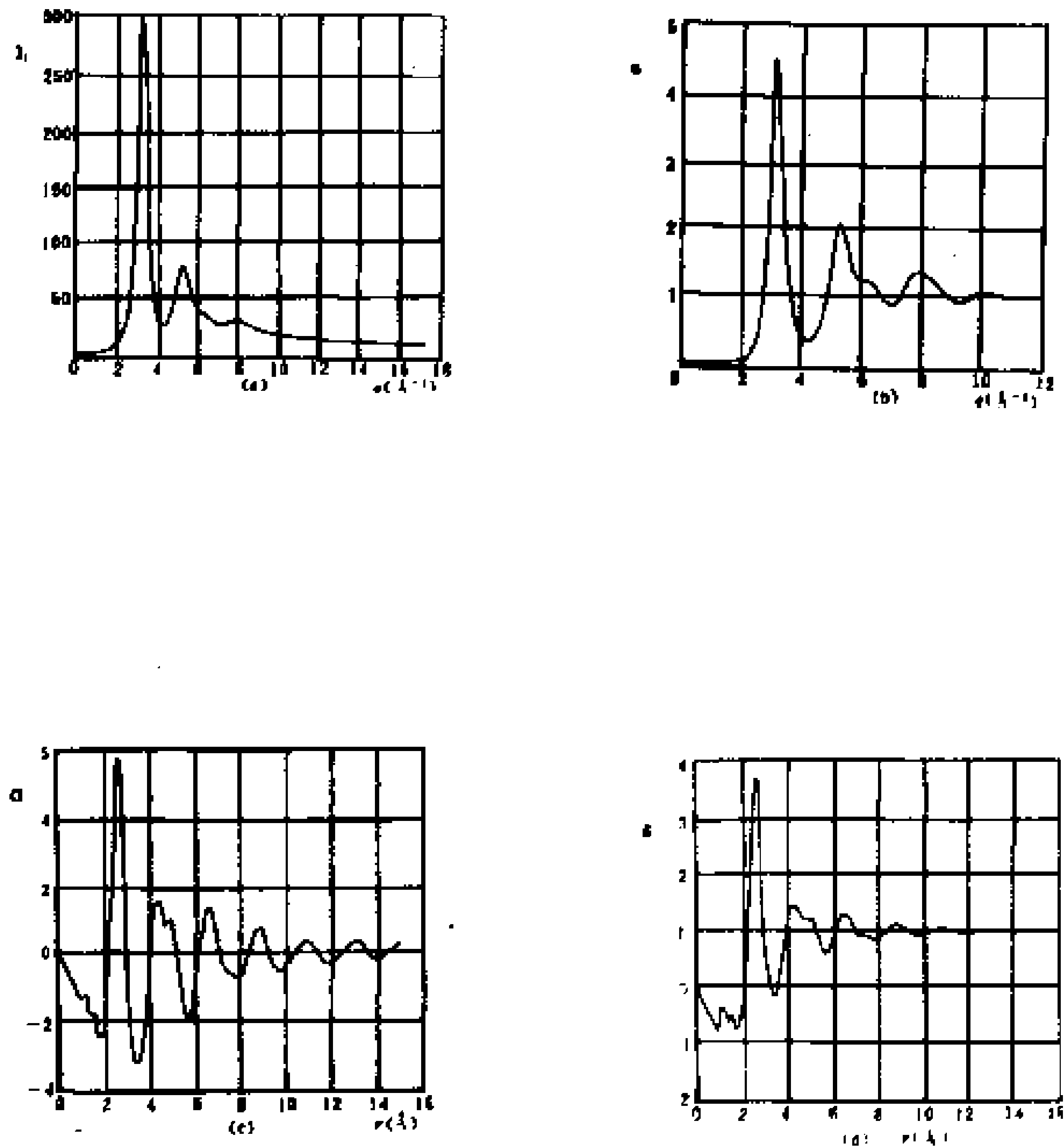


图 2-11　$Fe_{78.5}Si_5B_{16.5}$ 金属玻璃的结构函数表述

(*a*) 经吸收、偏振修正后的 X 射线散射强度 $I_1(q)$

(*b*) 全结构因数 $a(q)$

(*c*) 全约化分布函数 $G(r)$

(*d*) 全偶分布函数 $g(r)$

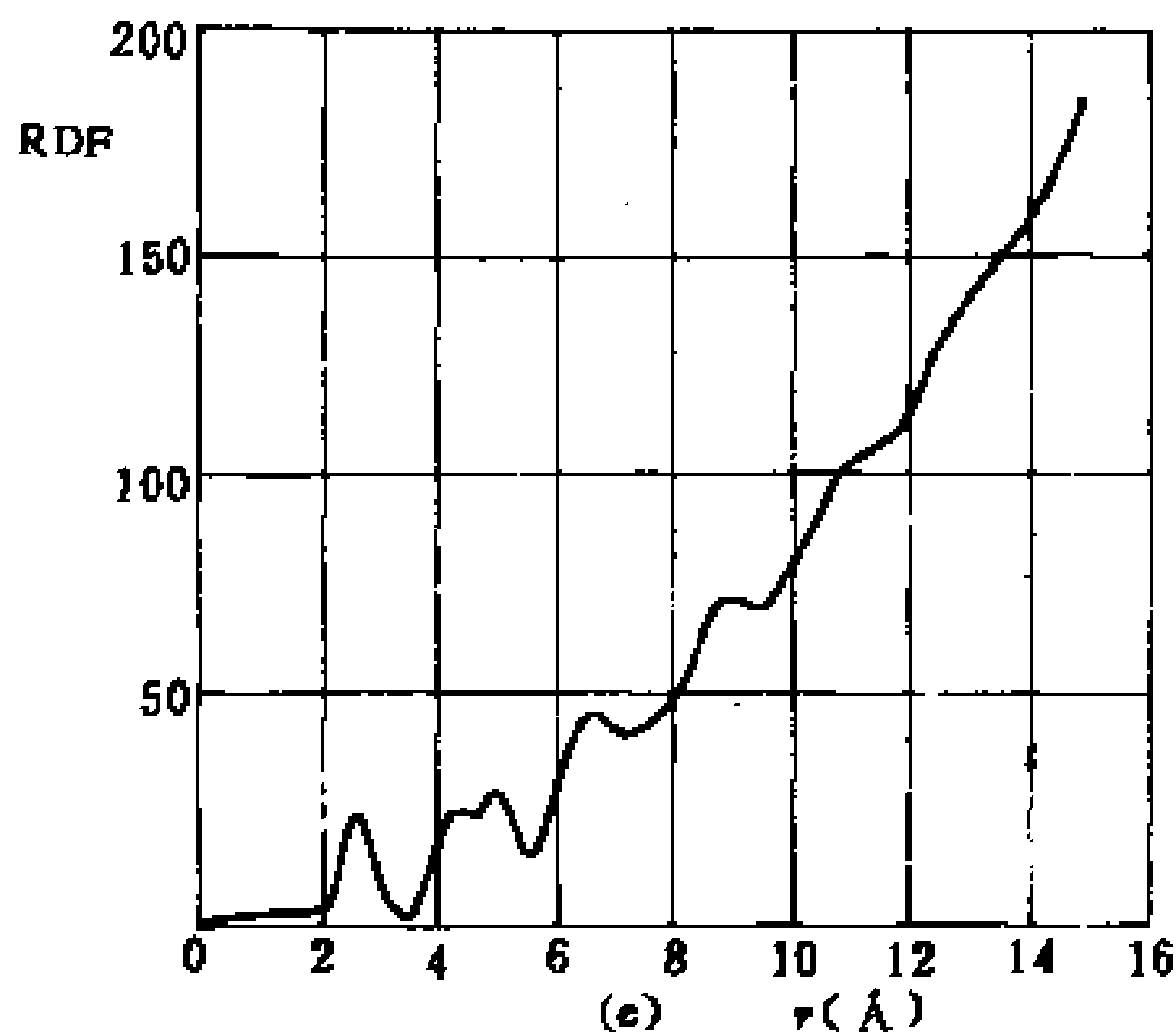


图 2-11　$Fe_{78.5}Si_5B_{16.5}$ 金属玻璃的结构函数表述
(*e*) 径向分布函数 RDF(*r*)

程序 2-3　非晶态材料径向分布函数的计算

一、程序名：RDF

二、功能

输入非晶态材料的X射线散射强度的实验数据$I_0(q)$，计算结构因数$a(q)$、约化径向分布函数$G(r)$、偶分布函数$g(r)$和径向分布函数RDF(r)，并从RDF(r)曲线计算原子间最近邻距离r_p以及配位数$\overline{N}$.

三、原理

1. 输入组成元素的原子序数、原子百分浓度、X射线非弹性散射强度表示式(2－105)的系数、X射线原子散射因数表示式(2－108)的系数、有关测量条件的参数以及对应各衍射角θ的散射强

度 $I_0(q)$ 的值($q=\frac{4\pi}{\lambda}\sin\theta$).

2. 按照(2 － 110)式计算标准化因子 β,得到 $I_a'(q)$,再用(2 － 111)式计算结构因数 $a(q)$.

4. 作反傅里叶变换,按照(2 － 96)式计算约化径向分布函数 $G(r)$.

5. 按照(2 － 94)式计算偶分布函数 $g(r)$.

6. 按照(2 － 95)式计和算径向分布函数 RDF(r).

7. 确定 RDF(r) 曲线的第一峰位,得到近邻原子间距离,按(2 － 73)式计算配位数.由于第一峰的右侧已和第二峰叠加在一起了,故计算配位数时,实际上是取第一峰左半部的面积的二倍.

四、流程图 2 － 3

五、变量说明

* 为输入变量;＋ 为输出变量.

INFMAT*:文字信息.字符型变量.

NELMT*:样品中所含元素种类的总数.

ELEMT(I)*:I = 1,NELMT.第 I 种元素的符号.字符型变量.

Z(I)*:I = 1,NELMT.第 I 种元素的原子序数.

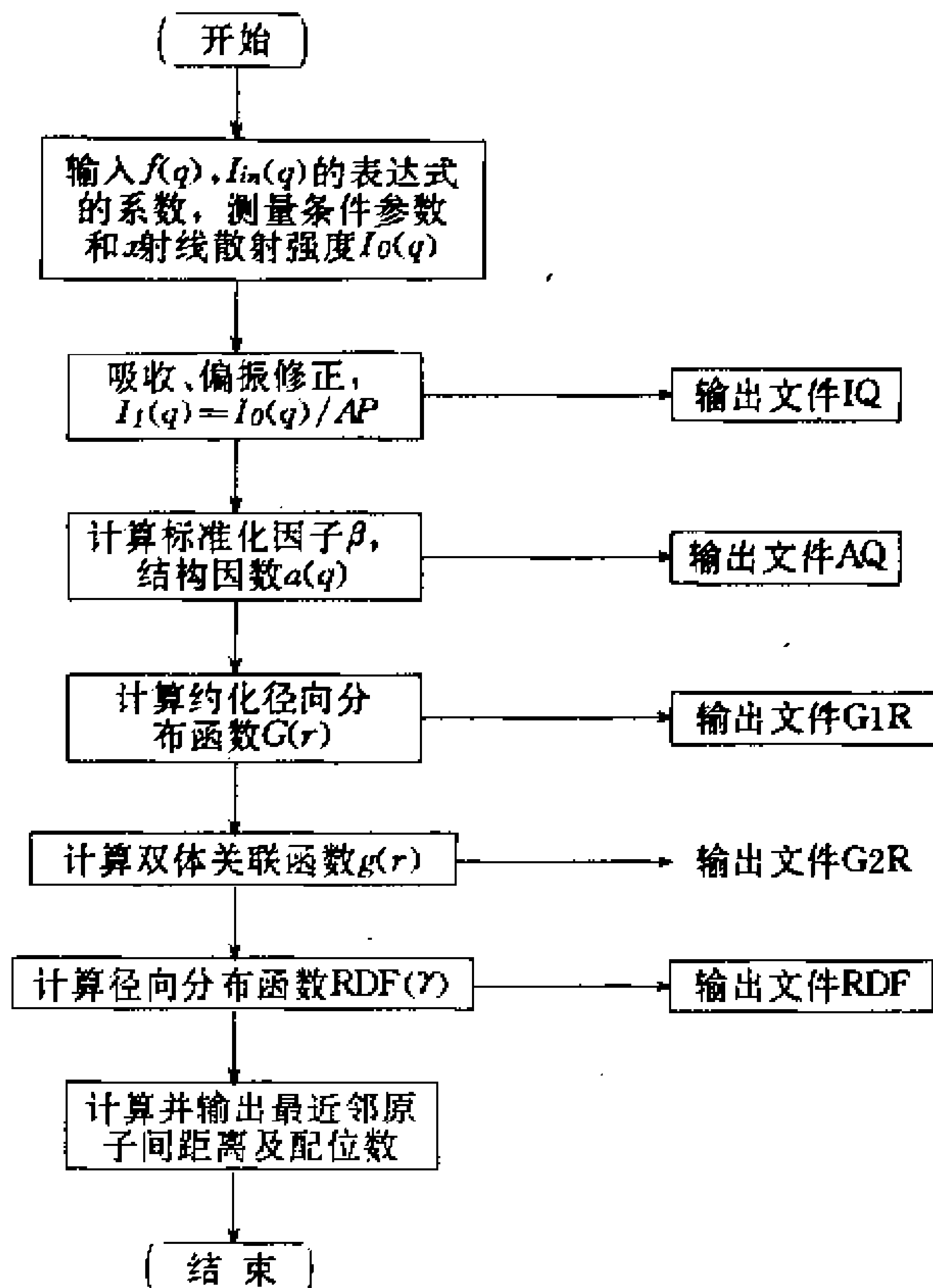
CF(J,I)*:I = 1,NELMT,J = 1,9.对于第 I 种元素,在原子散射因数 f(q) 的近似式中的第 J 个系数.

CIN(J,I)*:I = 1,NELMT,J = 1,4.对于第 I 种元素,在 X 射线非相干散射强度 $I_{in}(q)$ 的近似式中的第 J 个系数.

CELMT(I)*:I = 1,NELMT.第 I 种元素在样品中所占的原子百分比.

AVDENT*:样品平均原子密度,单位:$Å^{-3}$.

THCKMU*:平均线吸收系数与样品厚度的乘积.对于一般非薄膜样品,其值大于 3,不必作吸收修正,故可取任意大



流程图2－3

于 3 的值.

ALAMDA*：入射 X 射线波长 λ. 单位：Å.

B*：单色器常数.

C*：光程常数.

ALPHA*：衰减因子 α^2.

RG1*，RG2*：g(r) 曲线第一峰左右两侧底部的 r 值. 它只对计算最近邻原子间距离及配位数有影响. 第一次运算时可输入估计值，得到 g(r) 曲线后取得并改为输入准确

值，以计算准确的配位数值.

NQ*：所取波矢 q 的数目，也即输入的 X 射线散射强度 $I_0(q)$ 值的数目.

DQ*：q 值的间隔. 单位：$Å^{-1}$.

Y(I)*：I = 1,NQ. 此数组在运算的不同阶段，分别表示不同的物理量. 输入时表示 X 射线散射强度 $I_0(q)$，作吸收偏振修正运算后表示 $I_1(q)$，随后依次表示 a(q),G(r),g(r) 和 RDF(r).

X(I)：I = 1,NQ. 当 Y(I) 表示 $I_0(q)$,$I_1(q)$ 和 a(q) 时，X(I) 表示波矢 q 的值；而当 Y(I) 表示 G(r),g(r) 和 RDF(r) 时，X(I) 表示距某参考原子的距离 r 的值.

NR：所取 r 值的数目，因而也是 G(r),g(r) 和 RDF(r) 的值的数目.

DR：r 值的间隔. 单位：Å.

BETA⁻：标准化因子 β.

RP⁻：g(r) 和 RDF(r) 曲线的第一峰的峰位. 单位：Å.

HW⁻：g(r) 和 RDF(r) 曲线的第一峰两侧半峰高位置相隔的宽度. 单位：Å.

CN⁻：配位数.

FAVR2(I)：I = 1,NQ. 原子散射因数 f(q) 的平均值的平方 $\bar{f}^2(q)$.

F2AVCI(I)：I = 1,NQ. 原子散射因数的平方平均值 $\overline{f^2(q)}$ 与 X 射线非相干散射强度 $I_{in}(q)$ 之和.

六、子程序说明

1. F12(WQ,NELMT,CELMT,Z,CF,CIN,FAVR2,F2AVCI)

根据(2－104)至(2－108)式计算 $\bar{f}^2(q)$ 和 $\overline{f^2(q)}+I_{in}(q)$ 的值的子程序，各哑元意义见变量说明.

2. FFT(FR,FI,N,K,NF)

快速傅里叶变换的子程序. N 为参与变换的数据点总数,$N = 2^K$,此程序中,K = 11,FR(I),FI(I)(I = 1,N) 为输入、输出数组,输入时它们分别是要作变换的复数数据点集的实部和虚部,输出时已换成变换结果的实部与虚部. *NF* 为输出结果排列顺序的控制参量,可取 ±1. +1 表示结果按自变量从大到小排列;-1 则反之.

3. LGINT(N,MM,X,Y,XI,YI)

用拉格朗日(Lagrange)四点三次插值法计算插值函数的子程序. N 为已知函数序列的总点数,X(I),Y(I)(I = 1,N) 分别为已知函数序列的自变量及函数值;MM 为每次插值用到的已知函数点数,此处 MM = 4;XI 为欲插点的自变量(输入);YI 为相应的插值函数(输出).

七、计算实例

从测得的 $Fe_{78.5}Si_5B_{16.5}$ 金属玻璃的一组 X 射线散射强度实验数据 $I_0(q)$,用此程序计算吸收偏振修正后的 $I_1(q)$,$a(q)$,$G(r)$,$g(r)$,RDF(r) 以及最近邻原子间距离和配位数. 样品是用甩带法制备的条状箔,故样品较厚,$\mu t > 3$. 实验用的是 Mo 靶 K_α 辐射,$\lambda = 0.7107$ Å,测量时,石墨单色器置于衍射束中,有 $B = 0.9556$ 和 $C = 1$. α^2 取 0.012. 第一次运算后,从得到的 $g(r)$ 曲线量得 RG1 和 RG2 分别为 2Å 和 3.5Å. 以此作输入,最后算得原子间最近邻距离 $r_p = 2.62$ Å,配位数 $\overline{N} = 11.09$.

本程序运行时,采用预先制备的数据文件 RDF · DAT 作输入文件,数据采用自由格式读入. 运行所得结果除在屏幕上显示外,还生成一个如 OUT 的输出文件贮存结果备查. 此外,程序运行后,还自动生成五个输出数据文件 IQ,AQ,GIR,G2R 和 RDF 供作图用. 对这些数据文件,可运行程序 7 - 2PLTCV2. 在屏幕上分别画出 $I_1(q)$,$a(q)$,$G(r)$,$g(r)$ 和 RDF(r) 曲线,并将屏幕上显示的

图形从打印机输出，结果见图 2-11.

运行指令：RDF RDF · DAT OUT

八、输入文件 RDF · DAT

（以计算 $Fe_{78.5}Si_5B_{16.5}$ 金属玻璃为例）.

```
'INPUT DATA FOR a — Fe78.5Si5B16.5.' [INFMAT
3 'Fe' 26. 'Si' 14. ' B' 5.   [NELMT,ELEMT(I),Z(I)
11.7695,4.7611,7.3573,.3072,3.5222,
15.3535,2.3045,76.8805,1.0369           [CF OF Fe
6.2915,2.4386,3.0353,32.3337,1.8991,
.6786,1.541,81.6937,1.1407              [CFOFSi
2.0545,23.2185,1.3326,1.021,1.0979,
60.3498,.7068,.1403, —.1932             [CFOFB
19.276,77.511,13.788,3.1076             [CINOFFe
80.719,1508.4,52.054,36.898             [CINOFSi
7.2997,272.81,22.693,34.403             [CINOFB
0.785   0.05   0.165    [CELMT(Fe),CELMT(Si),CELMT(B)
0.065146      10.                       [AVDENT,THCKMU
0.7107   0.9556   1.   0.012            [ALAMDA,B,C,ALPHA
2.0       3.5                           [RG1,RG2
342      0.05      0.0   17.05          [NQ,DQ,QMIN,QMAX
 41 * .0000    14.9026    16.0667    17.4697
   18.9765    20.9936    23.5526    26.1888
   29.4066    32.9143    37.9157    43.6138
   51.3677    60.1173    73.8372    89.2675
  110.5486   135.1346   166.8724   203.6636
  240.7188   271.3391   280.8845   267.7231
  236.9050   203.3199   167.9160   140.0666
  115.8484    98.0916    83.5724    70.5017
   61.8674    53.4330    46.7394    41.7480
   36.8911    33.4286    30.4582    27.8161
```

25.4240	24.3330	22.9576	22.1546
21.8556	21.6070	21.5408	22.1327
22.9158	23.2576	24.8317	26.5718
28.4950	31.3316	33.5312	36.4797
39.6819	43.3413	47.6119	51.6282
56.5664	60.6568	63.1963	64.4533
64.9939	64.4338	62.1792	58.5938
55.6881	51.6858	47.2832	44.0613
41.3222	38.9604	37.0360	35.6112
34.9653	34.5470	33.5698	32.6319
32.0682	31.5868	31.0628	30.3953
29.5634	28.7756	27.9478	26.6623
25.2297	24.2576	23.5177	22.8374
22.1360	21.3279	20.5363	19.8162
19.1888	18.6886	18.3933	18.2260
18.0272	17.9091	17.9783	18.0596
18.0785	18.1359	18.2995	18.7437
19.3089	19.6627	19.8666	19.9386
20.0552	20.2818	20.3477	20.2338
20.1101	19.9206	19.5543	19.0533
18.4454	18.0128	17.7620	17.3018
16.6909	16.0728	15.6285	15.5035
15.2399	14.7382	14.2296	13.7443
13.2776	12.9129	12.6882	12.3995
12.0483	11.7836	11.6183	11.5738
11.4545	11.2161	11.0363	10.8976
10.7340	10.5810	10.4566	10.3912
10.3618	10.3107	10.2664	10.2349
10.1770	10.0886	9.9608	9.8862
9.8869	9.7691	9.6226	9.6548
9.6947	9.6801	9.6142	9.5253
9.4454	9.3972	9.3614	9.2718

9.1300	8.9595	8.9115	8.8546
8.6185	8.4633	8.3987	8.2870
8.2173	8.1917	8.0990	7.9974
7.9114	7.7085	7.5461	7.5690
7.4572	7.2689	7.1559	7.1131
7.0714	6.9237	6.9006	6.9274
6.7950	6.7047	6.6688	6.6320
6.4847	6.3687	6.4721	6.4866
6.4459	6.4240	6.3501	6.2808
6.2615	6.3131	6.2965	6.2346
6.2793	6.2175	6.1535	6.2055
6.2274	6.1942	6.1229	6.0676
6.1022	6.0585	5.9167	6.0088
6.0460	6.0239	5.9878	5.9003
5.9173	5.9311	5.8697	5.8648
5.8162	5.7246	5.6923	5.8085
5.7417	5.6925	5.6889	5.7182
5.7787	5.5717	5.6244	5.6913
5.5968	5.5533	5.6412	5.6240
5.6291	5.6792	5.6678	5.5978
5.6548	5.5946	5.5226	5.6779
5.6505	5.5803	5.6991	5.7431
5.6391	5.7258	5.7449	5.7724
5.8360	5.8162	5.9113	5.8801
5.8608	5.8526	5.8722	6.0002
5.9795	6.0061	6.0106	6.0546
6.0227	6.0528	6.0835	6.1134
6.2308	6.2432	6.1934	6.2069
6.3824	6.2659	6.2800	6.2650
6.3462	6.3893	6.4169	6.3981
6.4396	6.5050	6.4885	6.5146
6.6710	6.7142	6.7108	6.8050

6.9752   6.9135   7.0250   7.0602

7.05857.0625   [SCATT. INTENS. (I),I = 1,NQ

九、源程序:RDF·FOR

```
                    PROGRAM RDF
      DIMENSION X0(600),Y0(600),YR(2048),YI(2048)
      DIMENSION CELMT(5),Z(5),CF(9,5),
     /  CIN(4,5),FAVR2(600),F2AVCI(600)
      COMMON PI,X(600),Y(600)
      CHARACTER * 2 INFMAT * 80,ELEMT(5),FUNCTN(5) * 6
      DATA FUNCTN/'  I(q)','  a(q)',
     /     '  G(r)','  g(r)','RDF(r)'/
      PI = 3.1415926
      OPEN(1,FILE = ' ',STATUS = 'OLD')
      OPEN(6,FILE = ' ',STATUS = 'NEW')
      OPEN(11,FILE = 'IQ',STATUS = 'NEW')
      OPEN(12,FILE = 'AQ',STATUS = 'NEW')
      OPEN(13,FILE = 'G1R',STATUS = 'NEW')
      OPEN(14,FILE = 'G2R',STATUS = 'NEW')
      OPEN(15,FILE = 'RDF',STATUS = 'NEW')
      READ(1,*) INFMAT
      WRITE(*,*) INFMAT
      WRITE(6,*) INFMAT
      WRITE(*,'(16X,"* * *  INPUT DATA   * * *",/)')
      WRITE(6,'(16X,"* * *  INPUT DATA   * * *",/)')
      READ(1,*) NELMT,(ELEMT(I),Z(I),I = 1,NELMT)
      WRITE(*,10) NELMT,(ELEMT(I),I = 1,NELMT)
      WRITE(6,10) NELMT,(ELEMT(I),I = 1,NELMT)
10    FORMAT (' NO. OF ELEMENTS = ',I1,5X,
     /          'ELEMENT =   ',5(A2,',',2X))
      WRITE(*,20) (Z(I),I = 1,NELMT)
      WRITE(6,20) (Z(I),I = 1,NELMT)
20    FORMAT(31X,'Z = ',5(F4.0,','))
      WRITE(*,30)
      WRITE(6,30)
30    FORMAT (/' PARAMETERS OF THE ATOMIC '
     /          ,'SCATTERING FACTOR:')
```

```
      DO 40 I = 1,NELMT
      READ(1, * ) (CF(J,I),J = 1,9)
      WRITE( * ,50) ELEMT(I),(CF(J,I),J = 1,9)
40    WRITE(6,50) ELEMT(I),(CF(J,I),J = 1,9)
50    FORMAT(3X,A2,': ',5(F8.5,',',1X),/,
     /            7X,4(F8.5,',',1X))
      WRITE( * ,60)
      WRITE(6,60)
60    FORMAT(' PARAMETERS OF THE COMPTON'
     /            ,' SCATTERING INTENSITY:')
      DO 70 I = 1,NELMT
      READ(1, * ) (CIN(J,I),J = 1,4)
      WRITE( * ,80) ELEMT(I),(CIN(J,I),J = 1,4)
70    WRITE(6,80) ELEMT(I),(CIN(J,I),J = 1,4)
80    FORMAT(3X,A2,':',4(F9.4,','))
      READ(1, * ) (CELMT(I),I = 1,NELMT)
      WRITE( * ,90) (ELEMT(I),CELMT(I),I = 1,NELMT)
      WRITE(6,90) (ELEMT(I),CELMT(I),I = 1,NELMT)
90    FORMAT(/,' THE ATOMIC PERCENTAGE: ',
     /            4(A2,':',F6.3,',',3X))
      READ(1, * ) AVDENT,THCKMU
      WRITE( * ,100) AVDENT,THCKMU
      WRITE(6,100) AVDENT,THCKMU
100   FORMAT(' THE AVERAGE ATOMIC DENSITY = ',F9.6/
     /' ABSORPTION COEFFICIENT * THICKNESS = ',F6.2)
      READ(1, * ) ALAMDA,B,C,ALPHA
      WRITE( * ,110) ALAMDA,B,C,ALPHA
      WRITE(6,110) ALAMDA,B,C,ALPHA
110   FORMAT(' WAVE LENGTH OF X - RAY = ',F6.4,3X,'MO',
     /'NOCHROMATOR CONSTANT = ',F6.4/' LIGHT PATH ',
     /'CONSTANT = ',F4.1,5X,'DUMPING FACTOR = ',F6.3)
      READ(1, * ) RG1,RG2
      WRITE( * ,120) RG1,RG2
      WRITE(6,120) RG1,RG2
120   FORMAT(' RG1 = ',F6.3,19X,'RG2 = ',F6.3)
      READ(1, * ) NQ,DQ
      READ(1, * ) (Y(I),I = 1,NQ)
      WRITE( * ,'(/,16X,"* * *   OUTPUT DATA   * * *")')
```

```
      WRITE(6,'(/,16X," * * *   OUTPUT DATA   * * *")')
      DO 130 I = 1,NQ
130   X(I) = DQ * FLOAT(I - 1)
      QQ = 4. * PI/ALAMDA
      DO 160 I = 1,NQ
      SINTHE = X(I)/QQ
      IF(THCKMU.GE.3.OR.SINTHE.LT.1.E - 4)GOTO 140
      A = 1. - EXP(2. * THCKMU/SINTHE)
      GO TO 150
140   A = 1.0
150   P = (1.0 + B * (1.0 - 4.0 * SINTHE * * 2
     /            * (1.0 - SINTHE * * 2)))/(1.0 + C)
160   Y(I) = Y(I)/A/P
      WRITE(6,170)NQ,DQ,X(1),X(NQ),FUNCTN(1)
      WRITE(6,180)(Y(I),I = 1,NQ)
170   FORMAT(1X,I5,3F10.4,3X,A6)
180   FORMAT(8(F9.4))
      WRITE(11,170) NQ
      WRITE(11,190) (X(I),Y(I),I = 1,NQ)
190   FORMAT(4(F7.3,F12.4))
      CALL F12(NQ,NELMT,CELMT,Z,CF,CIN,FAVR2,F2AVCI)
      Q1 = 0.
      Q2 = 0.
      DO 200 I = 2,NQ
      X10 = X(I - 1) * * 2
      X20 = X(I) * * 2
      X1 = X10 * EXP(- ALPHA * X10)/FAVR2(I - 1)
      X2 = X20 * EXP(- ALPHA * X20)/FAVR2(I)
      Q1 = Q1 + (X(I) - X(I - 1)) * (Y(I - 1) * X1 + Y(I) * X2)
200   Q2 = Q2 + (X(I) - X(I - 1)) * (F2AVCI(I - 1) * X1
     /                 + F2AVCI(I) * X2)
      BETA = (Q2 - 4. * PI * PI * AVDENT)/Q1
      WRITE( * ,210) BETA
      WRITE(6,210) BETA
210   FORMAT(/' STANDARDIZED FACTOR: BETA = ',F8.4)
      DO 220 I = 1,NQ
      Y(I) = (Y(I) * BETA - F2AVCI(I))/FAVR2(I) + 1.
220   IF(Y(I).LE.1.E - 5) Y(I) = 0.0
```

```
      WRITE(6,170) NQ,DQ,X(1),X(NQ),FUNCTN(2)
      WRITE(6,180) (Y(I),I = 1,NQ)
      NQA = 11.0/DQ
      WRITE(12,170) NQA
      WRITE(12,190) (X(I),Y(I),I = 1,NQA)
      NQP = 1
      DO 230 I = 1,NQ
      IF(X(NQP).GT.20.) GO TO 240
      IF(Y(NQP).LT.0.) Y(NQP) = 0.
230   NQP = NQP + 1
240   NQP = NQP - 1
      WRITE(*,'(" WAITTING ...")')
      DO 250 I = 1,NQP
      EXPAQ2 = EXP(- ALPHA * X(I) * * 2)
250   Y(I) = X(I) * (Y(I) - 1.) * EXPAQ2
      IF(NQP/2 * 2.NE.NQP) Y(NQP + 1) = 0.
      N = (NQP + 1)/2
      DO 260 I = 1,N
      YR(I) = Y(2 * I - 1)
260   YI(I) = Y(2 * I)
      DO 270 I = N + 1,2048
      YR(I) = 0.
270   YI(I) = 0.
      DK =.15339E - 2
      DR = DK/DQ
      CALL FFT(YR,YI,2048,11, - 1)
      SN0 = SIN(DK)
      CN0 = COS(DK)
      SN = 0.
      CN = 1.
      DO 280 I = 1,2048
      X(I) = DR * (I - 1)
      IF(X(I).GT.15.) GO TO 290
      J = MOD((2049 - I),2048) + 1
      Y(I) = (YI(I) - YI(J) + (YR(J) - YR(I)) * CN
     /         - (YI(I) + YI(J)) * SN) * DQ/PI
      EE = SN
      SN = SN * CN0 + CN * SN0
```

```
280    CN = CN * CN0 - EE * SN0
290    NR = I - 1
       WRITE(6,170)NR,DR,X(1),X(NR),FUNCTN(3)
       WRITE(6,180)(Y(I),I = 1,NR)
       NR1 = 1.0/DR
       DY1 = Y(NR1)/FLOAT(NR1 - 1)
       DO 300 I = 1,NR1
300    Y0(I) = DY1 * FLOAT(I - 1)
       DO 310 I = NR1 + 1,NR
310    Y0(I) = Y(I)
       WRITE(13,170) NR
       WRITE(13,190) (X(I),Y0(I),I = 1,NR)
       FACTDN = 4. * PI * AVDENT
       DO 320 I = 2,NR
320    Y(I) = Y(I)/FACTDN/X(I) + 1.
       WRITE(6,170)NR,DR,X(1),X(NR),FUNCTN(4)
       WRITE(6,180)(Y(I),I = 1,NR)
       DY1 = Y(NR1)/FLOAT(NR1 - 1)
       DO 330 I = 1,NR1
330    Y0(I) = DY1 * FLOAT(I - 1)
       DO 340 I = NR1 + 1,NR
340    Y0(I) = Y(I)
       WRITE(14,170)NR
       WRITE(14,190)(X(I),Y0(I),I = 1,NR)
       WRITE(6,170)NR,DR,X(1),X(NR),FUNCTN(5)
       DO 350 I = 1,NR
350    Y0(I) = FACTDN * Y(I) * X(I) * * 2
       WRITE(6,180) (Y0(I),I = 1,NR)
       DY1 = Y0(NR1)/FLOAT(NR1 - 1)
       DO 360 I = 1,NR1
360    Y0(I) = DY1 * FLOAT(I - 1)
       WRITE(15,170)NR
       WRITE(15,190)(X(I),Y0(I),I = 1,NR)
       N = 1
       DO 370 I = 1,NR
       IF(X(I).LT.RG1) GO TO 370
       IF(X(I).GT.RG2) GO TO 380
       X(N) = X(I)
```

```
      Y(N) = Y(I)
      N = N + 1
370   CONTINUE
380   NR = N - 1
390   MM = INT((X(NR) - X(1)) * 100. ) + 1
      YY = - 100000.
      DO 400 I = 1,MM
      XP = X(1) + (I - 1) * .01
      CALL LGINT(NR,4,X,Y,XP,YP)
      IF(YP.LE.YY) GO TO 400
      YY = YP
      RP = XP
400   CONTINUE
      YY = YY/2.
      MM = MM/2
      DO 410 I = 1,MM
      X1 = X(1) + (I - 1) * .01
      X2 = RP + (I - 1) * .01
      CALL LGINT(NR,4,X,Y,X1,Y1)
      CALL LGINT(NR,4,X,Y,X2,Y2)
      IF(Y1.LE.YY) XA = X1
410   IF(Y2.GE.YY) XB = X2
      HW = XB - XA
      IF(FACTDN.EQ.0.) GO TO 440
      WRITE( * ,420) RP,HW
      WRITE(6,420) RP,HW
420   FORMAT(/' THE FIRST PEAK OF g(r):',
     /'      rP = ',F6.3,4X,'HALF WIDTH = ',F6.3)
      DO 430 I = 1,NR
430   Y(I) = FACTDN * Y(I) * X(I) * * 2
      FACTDN = 0.
      GO TO 390
440   M = INT((RP - X(1))/.01 +.2)
      CN = Y(1) * .01
      DO 450 I = 1,M
      X1 = X(1) +.01 * I
      CALL LGINT(NR,4,X,Y,X1,Y1)
450   CN = CN + Y1 * .02
```

```
      CN = CN - Y1 * .01
      WRITE( * ,460) RP,HW,CN
      WRITE(6,460) RP,HW,CN
460   FORMAT(' THE FIRST PEAK OF RDF(r),'
     /,'  rP = ',F6.3,4X,'HALF WIDTH = ',F6.3
     / ,/28X,'COODINATION NUMBER = ',F6.3)
      STOP
      END
        SUBROUTINE F12(NQ,NELMT,CELMT,
     /              Z,CF,CIN,FAVR2,F2AVCI)
      DIMENSION CELMT(5),Z(5),CF(9,5),
     /    CIN(4,5),FAVR2(600),F2AVCI(600)
      COMMON PI,X(600),Y(600)
      DO 30 K = 1,NQ
      FAVR2(K) = 0.
      F2AVCI(K) = 0.
      AI = 0.
      X1 = X(K) * * 2/(4. * PI)/(4. * PI)
      DO 20 I = 1,NELMT
      F = CF(9,I)
      DO 10 J = 1,4
10    F = F + CF(2 * J - 1,I) * EXP(- CF(2 * J,I) * X1)
      FAVR2(K) = FAVR2(K) + CELMT(I) * F
      F2AVCI(K) = F2AVCI(K) + CELMT(I) * F * F
      CI = 1. + CIN(1,I) * X1 + CIN(2,I) * X1 * X1
      CI = Z(I) * (1.0 - CI/(1.0 + CIN(3,I) * X1
     /           + CIN(4,I) * X1 * X1) * * 2)
20    AI = AI + CELMT(I) * CI
      FAVR2(K) = FAVR2(K) * * 2
30    F2AVCI(K) = F2AVCI(K) + AI
      RETURN
      END
        SUBROUTINE FFT(FR,FI,N,K,NF)
      DIMENSION FR(N),FI(N)
      MR = 0
      NN = N - 1
      DO 20 M = 1,NN
      L = N
```

```
10    L = L/2
      IF(MR + L.GT.NN) GO TO 10
      MR = MOD(MR,L) + L
      IF(MR.LE.M) GO TO 20
      TR = FR(M + 1)
      FR(M + 1) = FR(MR + 1)
      FR(MR + 1) = TR
      TI = FI(M + 1)
      FI(M + 1) = FI(MR + 1)
      FI(MR + 1) = TI
20    CONTINUE
      L = 1
30    IF(L.GE.N) RETURN
      IS = 2 * L
      A1 = 3.1415926 * NF/REAL(L)
      WR0 = COS(A1)
      WI0 = SIN(A1)
      WR = WR0
      WI = WI0
      DO 40 M = 1,L
      B0 = WR
      WR = B0 * WR0 + WI * WI0
      WI = WI * WR0 - B0 * WI0
      DO 40 I = M,N,IS
      J = I + L
      TR = WR * FR(J) - WI * FI(J)
      TI = WR * FI(J) + WI * FR(J)
      FR(J) = FR(I) - TR
      FI(J) = FI(I) - TI
      FR(I) = FR(I) + TR
40    FI(I) = FI(I) + TI
      L = IS
      GO TO 30
      END
        SUBROUTINE LGINT(N,MM,X,Y,XI,YI)
      DIMENSION X(N),Y(N)
      M = MM + MOD(MM,2)
      IF(M.GE.N) M = N - MOD(N,2)
```

```
      M1 = M/2 + 2
      NL = 1
      IF(XI.LT.X(M1 - 1)) GO TO 30
      M2 = N - M/2
      NL = N - M + 1
      IF(XI.GE.X(M2)) GO TO 30
      DO 10 L = M1,M2
10    IF((XI.LT.X(L)).AND.(XI.GE.X(L - 1))) GO TO 20
20    NL = L - M/2
30    NH = NL + M - 1
      YI = 0.
      DO 50 I = NL,NH
      YI1 = 1.
      YI2 = 1.
      DO 40 J = NL,NH
      IF(J.EQ.I) GO TO 40
      YI1 = YI1 * (XI - X(J))
      YI2 = YI2 * (X(I) - X(J))
40    CONTINUE
50    YI = YI + Y(I) * YI1/YI2
      RETURN
      END
```

§2.3 液态金属和合金结构的描述

液态金属结构的描述方法与§2.2所讨论的非晶金属一样，亦是用结构因数 $a(q)$ 和径向分布函数 RDF 表征.

2.3.1 简单液态金属结构的描述

用一些直径为 σ 的硬球无规密堆集来模拟简单液态金属的离子排列情况. 这种模型的偶势为

$$U(r) = \begin{cases} +\infty & r \leqslant \sigma \\ 0 & r > \sigma \end{cases} \tag{2-112}$$

此模型对有效短程斥力相互作用给出了第一个有用的近似式. 在

液态状态下，有效短程斥力相互作用决定了粒子的几何堆集状况.

对于纯金属液体，联系分布函数与偶势的Percus－Yevick积分方程为

$$C(r)=(e^{\varphi(r)/k_BT}-1)e^{\varphi(r)/k_BT}g(r) \qquad (2-113)$$

式中k_B为玻尔兹曼常数，$\varphi(r)$为偶势；$g(r)$为偶分布函数；$c(r)$是直接关联函数. 如以σ表示硬球直径，此硬球模型的直接关联函数在$r\leqslant\sigma$时可用一个r的多项式来表示，而在$r>\sigma$时则等于0，即

$$C(r)=\begin{cases}-\alpha-\beta(\frac{r}{\sigma})-\gamma(\frac{r}{\sigma})^3 & r\leqslant\sigma\\ 0 & r>\sigma\end{cases} \qquad (2-114)$$

式中系数

$$\alpha=\frac{(1+2\eta)^2}{(1-\eta)^4}$$

$$\beta=-\frac{6\eta(1+\frac{\eta}{2})^2}{(1-\eta)^4} \qquad (2-115)$$

$$\gamma=\frac{\eta(1+2\eta)^2}{2(1-\eta)^4}$$

其中 $$\eta=\frac{4}{3}\pi(\frac{\sigma}{2})^3/\Omega=\frac{1}{6}n\pi\sigma^3 \qquad (2-116)$$

η称为堆集密度参数，它是表征原子硬球所占体积与液体中平均每原子所占体积Ω之比. 对于液体有典型值$\eta=0.45$；n为液体的原子数密度，$n=\frac{1}{\Omega}$.

将(2－114)式取傅里叶变换，得到动量空间的关联函数：

$$\begin{aligned}C(q)&=-4\pi\sigma^3\int_0^1 dx x^2(\alpha+\beta x+\gamma x^3)\frac{\sin(q\sigma x)}{q\sigma x}\\&=-24\eta(\alpha U+\beta V+\gamma W)/n\end{aligned} \qquad (2-117)$$

$$\begin{cases}U=[\sin(q\sigma)-q\sigma\cos(q\sigma)]/(q\sigma)^3\\ V=[2q\sigma\sin(q\sigma)-(q^2\sigma^2-2)\cos(q\sigma)-2]/(q\sigma)^4\\ W=[(4q^3\sigma^3-24q\sigma)\sin(q\sigma)\\ \quad -(q^4\sigma^4-12q^2\sigma^2+24)\cos(q\sigma)+24]/(q\sigma)^6\end{cases}$$

(2－118)

解 P－Y 方程后，结构因数 $a(q)$ 由下式给出：

$$a(q)=\frac{1}{1-nC(q)} \tag{2-119}$$

当 $q=0$(长波限)时：

$$a(0)=(1-\eta)^4/(1+2\eta)^2=k_BTn\beta_L \tag{2-120}$$

式中 β_L 为液态等温压缩率.

从(2－115)至(2－118)式可知，只要确定了两个参数：硬球直径 σ 和堆集密度参数 η，就可算得液态金属的结构因数 $a(q)$ 曲线. 为了计算液体在不同温度的结构因数 $a(T,q)$ 曲线，我们又引入一个表征堆集密度随温度衰减的指数参数 ν. 具体计算方法如下：注意到实验已测得许多液体的密度 D 与温度的关系常常表示为经验公式

$$D(T)=D_m+D'(T-T_m) \tag{2-121}$$

式中 D_m 是在熔点 T_m 的密度，D' 是密度的温度系数. 一般说来，液态金属 $\frac{D'}{D_m}$ 的值很小(～10^{-4})，故可将(2－121)式变换为指数形式：

$$D(T)=D_m\exp\left[\frac{D''}{D_m}(T-T_m)\right] \tag{2-122}$$

此处 D_m 和 D'' 皆可从实验数据中得到. 如将质量密度 D 换成原子数密度 n，以 n_m 和 $n(T)$ 分别表示在熔点和在任意温度 T 的原子数密度，则代替(2－122)式的是

$$n(T)=n_m\exp\left[\frac{D''}{D_m}(T-T_m)\right] \tag{2-123}$$

温度升高时，液体密度变小，其堆集密度参数也变小. 类似于(2－122)和(2－123)式，可设

$$\eta(T)=\eta_m\exp[\nu(T-T_m)] \tag{2-124}$$

此处的 ν 就是新引入的堆集密度衰减因子. 将(2－123)和(2－124)式代入到(2－116)，得

$$\sigma(T)=\sigma_m \exp\left[\frac{1}{3}\left(\nu-\frac{D''}{D_m}\right)(T-T_m)\right] \qquad (2-125)$$

式中 $\sigma_m=\left(\frac{6\eta_m}{\pi n_m}\right)^{1/3}$

得到 $\eta(T)$ 和 $\sigma(T)$ 后，利用(2－117)至(2－119)诸式，就可计算温度 T 的结构因数 $a(q)$ 了。

图 2-12 给出了用按上述公式编制的程序 2－4LQMSTF 计算的在五个温度液态钠的结构因数曲线，相应的实验点也一并画出。

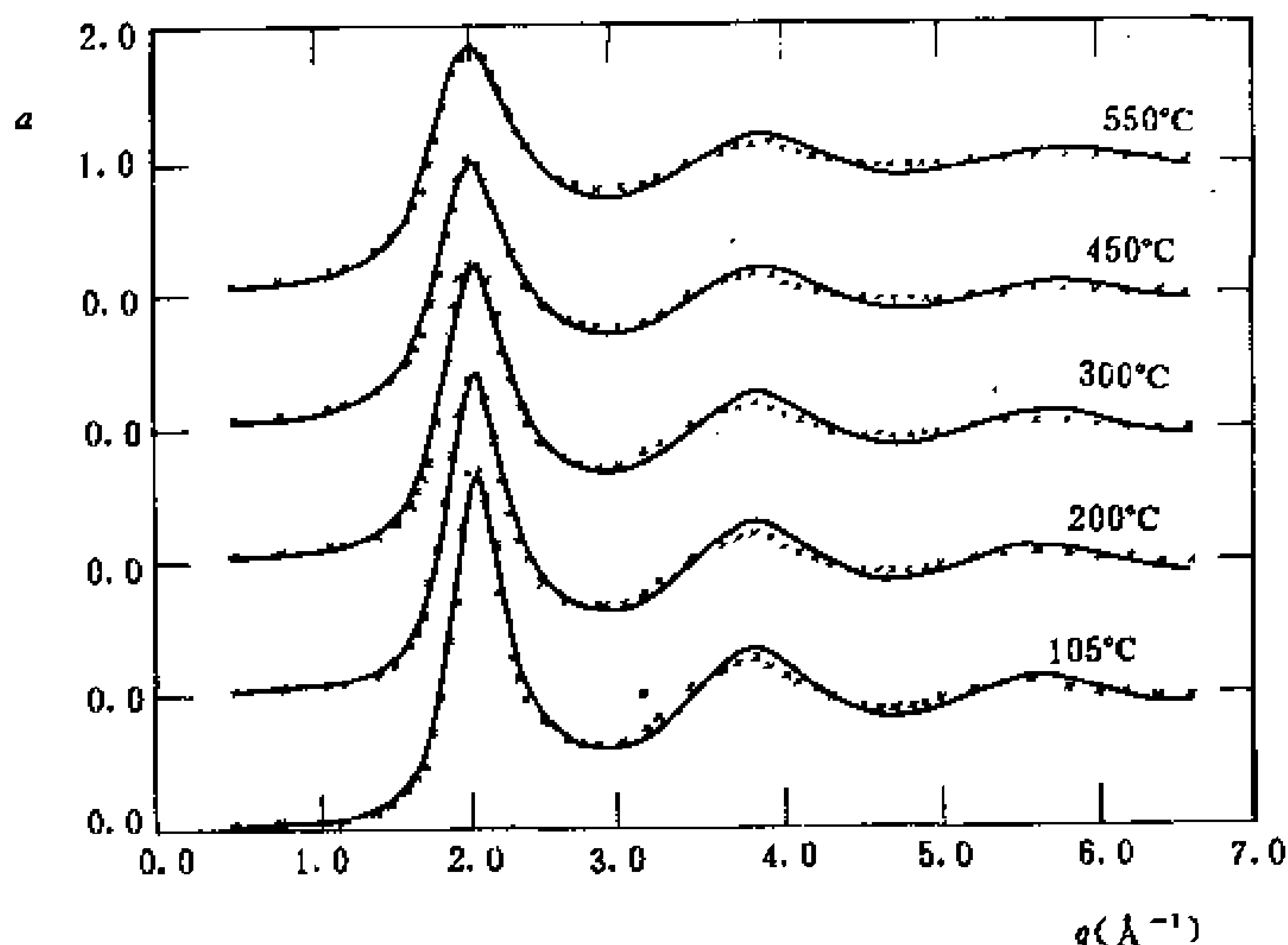


图 2-12 液态金属钠的结构因数.

—— 计算值

* 实验值

2.3.2 液态二元合金结构的描述

液态二元合金的结构，通常用偏结构因数 S_{11}、S_{22} 和 S_{12} 描述.

与纯金属液体的(2—113)式相应，对于二元混合液态合金，Percus—Yevick 方程由下式给出：

$$c_{ij}(r)=[e^{\varphi_{ij}(r)/k_BT}-1]e^{\varphi_{ij}(r)/k_BT}g_{ij}(r),\ i,j\ 取\ 1\ 或\ 2 \tag{2—126}$$

式中，$\varphi_{ij}(r)$为偶势，$g_{ij}(r)$为偶分布函数；$c_{ij}(r)$为偏直接关联函数. 偏结构因数 S_{ij}与 $c_{ij}(r)$的傅里叶变换 $c_{ij}(q)$有关.

液态二元合金可看成两类直径不同的硬球混合密堆积而成. 分别以 σ_1，σ_2 表示第一、二两类硬球的直径，η_1、η_2 表示它们的偏堆集密度参数. 设 $\sigma_2>\sigma_1$，且进一步定义

$h=\dfrac{\sigma_1}{\sigma_2}$　为大球的硬球比.　$(0\leqslant h\leqslant 1)$

$x=\dfrac{n_2}{n}=\dfrac{n_2}{(n_1+n_2)}$　为大球的混合比.

$\eta=\eta_1+\eta_2=$硬球占据体积/总体积，为总堆集密度参数.

$\Omega=(1-x)\Omega_1+x\Omega_2$　为平均原子体积.

$\eta_i=\dfrac{\pi n_i\sigma_i^3}{6}$.

将 n_i、σ_i 代入，有

$$\eta_1=\frac{(1-x)h^3\eta}{x+(1-x)h^3},\quad \eta_2=\frac{x\eta}{x+(1-x)h^3} \tag{2—127}$$

用硬球混合无规密堆模型得到(2—126)式的解为

$$\begin{cases}-c_{11}(r)=a_1+b_1r+dr^3 & r<\sigma_1\\ -c_{22}(r)=a_2+b_2r+dr^3 & r<\sigma_2\\ -c_{12}(r)=\begin{cases}a_1 & r<\frac{1}{2}(\sigma_2-\sigma_1)\\ a_1+[bR^2+4dR^3+dR^4]/r, & \frac{1}{2}(\sigma_2-\sigma_1)<r<\frac{1}{2}(\sigma_2+\sigma_1)\end{cases}\\ -c_{21}(r)=-c_{12}(r)\end{cases} \tag{2—128}$$

式中 $R=r-\dfrac{1}{2}(\sigma_2-\sigma_1)$，$\lambda=\dfrac{1}{2}(\sigma_2-\sigma_1)$　(2—129)

系数 a_1、a_2、b、b_1、b_2 和 d 是 η、h 和 x 的函数，可表示如下：

$$a_1=\frac{\partial}{\partial\eta_1}(\beta\rho'),\quad a_2=h^{-3}\frac{\partial}{\partial\eta_2}(\beta\rho') \tag{2—130}$$

式中 $\beta\rho'$ 称为约化函数，其表达式为

$$\beta\rho' = \{(\eta_1 + h^3\eta_2)(1+\eta+\eta^2) - 3\eta_1\eta_2(1-h)^2[1+\eta_1+h(1+\eta_2)]\}(1-\eta)^{-3} \qquad (2-131)$$

又引入下列函数：

$$\begin{cases} g_{11} = [(1+\dfrac{\eta}{2}) + 3\eta_2(h-1)/2](1-\eta)^{-2} \\ g_{22} = [(1+\dfrac{\eta}{2}) + 3\eta_1(h^{-1}-1)/2](1-\eta)^{-2} \\ g_{12} = [(1+\dfrac{\eta}{2}) + 3(1-h)(1+h)^{-1}(\eta_1-\eta_2)/2](1-\eta)^{-2} \end{cases} \qquad (2-132)$$

得到

$$\begin{cases} \beta_1 = \sigma_1 b_1 = -6[\eta_1 g_{11}^2 + \eta_2(1+h)^2 h g_{12}^2/4] \\ \beta_2 = \sigma_2 b_2 = -6[\eta_2 g_{22}^2 + \eta_1 h^{-3}(1+h)^2 g_{12}^2/4] \\ \sigma_2 b = -3h(1+h)[h^{-2}\eta_1 g_{11} + \eta_2 g_{22}]g_{12} \\ \gamma_1 = \sigma_1^3 d = [\eta_1 a_1 + h^3\eta_2 a_2]/2 \end{cases} \qquad (2-133)$$

令 $y=q\sigma_2$，有 $y_1=q\sigma_1=hy$，对(2－128)式作傅里叶变换，得

$$\begin{aligned} -n_1c_{11}(y) = -\frac{24\eta_1}{(hy)^3}\{&a_1(\sin hy - hy\cos hy) \\ &+\beta_1[2hy\sin hy - (h^2y^2-2)\cos hy - 2]/hy \\ &+\gamma_1[(4h^3y^3-24hy)\sin hy - (h^4y^4-12h^2y^2 \\ &+24)\cos hy + 24]/(hy)^3\} \end{aligned} \qquad (2-134)$$

将上式作代换：$\eta_1 \to \eta_2$，$hy \to y$，$\beta_1 \to \beta_2$ 和 $\gamma_1 \to h^{-3}\gamma_1$，就可得出 $-n_2c_{22}(y)$。

同理可得：

$$\begin{aligned} -n_1^{1/2} n_2^{1/2} c_{12}(y) = {} & 3(1-h)^2\eta a_1 x^{1/2}(1-x)^{1/2}(\sin y_\lambda - y_\lambda\cos y_\lambda)\cdot \\ & [x+(1-x)h^3]^{-1} y_\lambda^{-3} + 24\eta x^{1/2}(1-x)^{1/2}h^3[x+(1-x) \\ & h^3]^{-1}\cdot\{\sin y_\lambda[\beta_{12}(2y_1\cos y_1 + (y_1^2-2)\sin y_1) + \gamma_{12}y_1^{-1} \\ & ((3y_1^2-6)\cos y_1 + (y_1^3-6y_1)\sin y_1 + 6) + \gamma_1 y_1^{-2}((4y_1^3 - \\ & 24y_1)\cos y_1 + (y_1^4 - 12y_1^2 + 24)\sin y_1)]y_1^{-4} + \cos y_\lambda[\beta_{12} \end{aligned}$$

$$(2y_1\sin y_1-(y_1^2-2)\cos y_1-2)+\gamma_{12}y_1^{-1}((3y_1^2-6)\sin y_1-(y_1^3-6y_1)\cos y_1)+\gamma_1 y_1^{-2}((4y_1^3-24y_1)\sin y_1-(y_1^4-12y_1^2+24)\cos y_1+24))]y_1^4+a_1y_1^{-1}[\cos y_1(y_1^{-2}(\sin y_1-y_1\cos y_1)+(1-h)(2h)^{-1}y^{-1}(1-\cos y_1))+\sin y_1(y_1^{-2}(\cos y_1+y_1\sin y_1-1)+(1-h)(2h)^{-1}y_1^{-1}\sin y_1)]\} \quad (2-135)$$

式中 $y_1=(1-h)y/2,\gamma_{12}=2\gamma_1(1-h)/h$

$$\beta_{12}=\sigma_1 b=-3h(1-h)(h^{-2}\eta_1 g_{11}+\eta_2 g_{22})g_{12}$$

根据直接关联函数 $c_{ij}(r)$的定义，可得到 Achcroft-Langreth 偏结构因数：

$$\begin{cases} S_{11}(y)=\dfrac{1-n_2c_{22}}{[1-n_1c_{11}(y)][1-n_2c_{22}(y)]-n_1n_2c_{12}^2} \\ S_{22}(y)=\dfrac{1-n_1c_{11}}{[1-n_1c_{11}(y)][1-n_2c_{22}(y)]-n_1n_2c_{12}^2} \\ S_{12}(y)=\dfrac{(n_1n_2)^{1/2}c_{12}}{[1-n_1c_{11}(y)][1-n_2c_{22}(y)-n_1n_2c_{12}^2} \end{cases} \quad (2-136)$$

对于单一组分的液体，$h=1$，三个关联函数 $c_{11}=c_{22}=c_{12}$，求和 $S(y)=xS_{22}(y)+2[x(1-x)]^{1/2}S_{12}(y)+(1-x)S_{11}(y)$与 x 无关，约化为

$$S(y)=\frac{1}{1-nc(y)} \quad (2-137)$$

与(2－119)式完全一样. 值得注意的是，上述 $S_{ij}(y)$对 $c_{ij}(y)$的表示式(2－136)是普遍的，同 P－Y 近似和硬球近似无关.

图 2-13 给出了用按上述公式编制的程序 2－5LBASTF 计算的在 100℃时液态二元合金 Na-K 的偏结构因数 S_{Na-Na}，S_{K-K} 和 S_{Na-K} 曲线. K 的原子浓度为 30%，计算时取的表征 Na 和 K 离子的硬球的直径 σ_i，堆集密度参数 η_i 分别是 3.37 Å，0.27 和 4.11 Å，0.21.

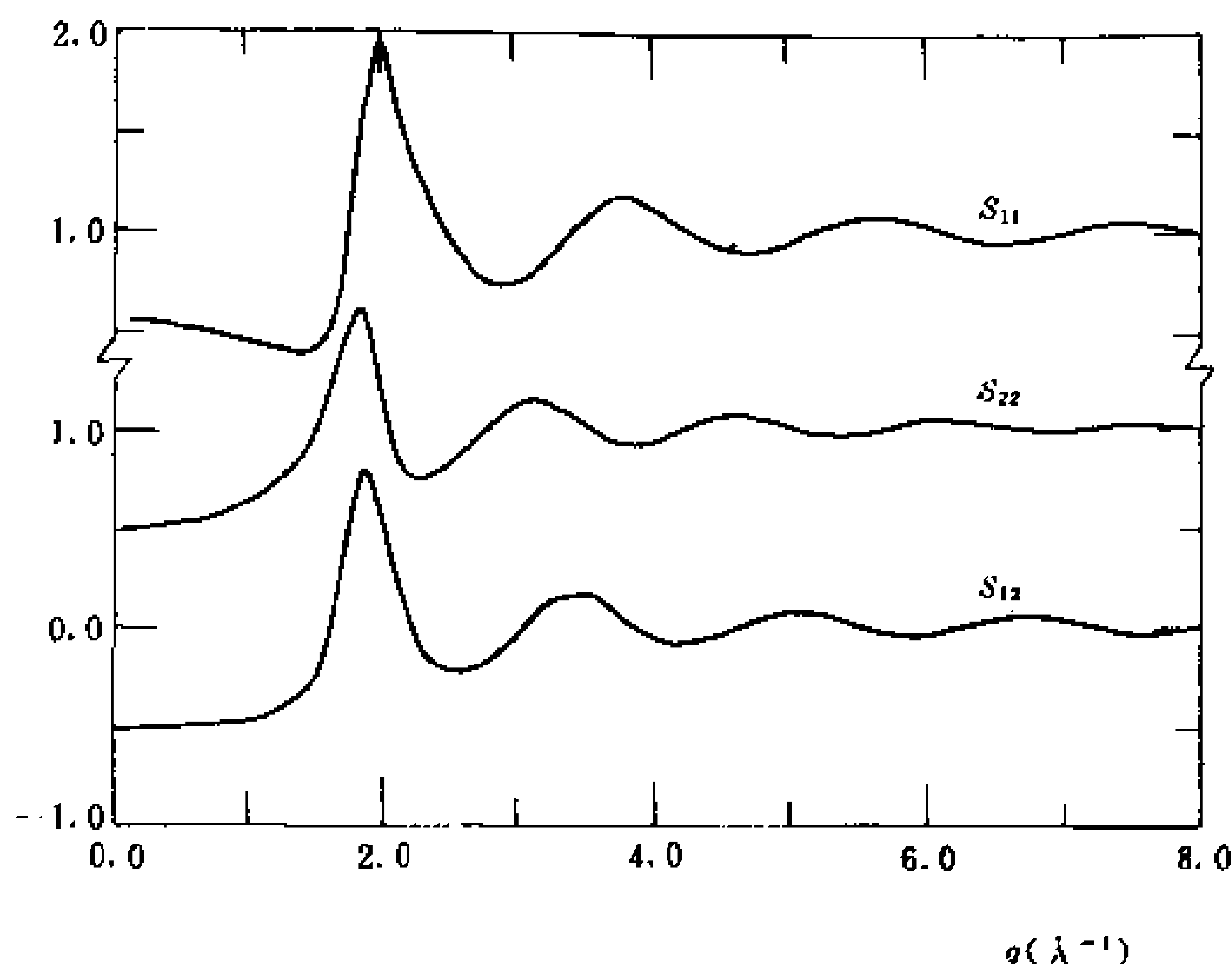


图 2-13 液态合金 Na-K 的偏结构因数 S_{11},S_{12}和 S_{22}

程序 2-4 液态金属结构因数的计算

一、程序名:LQMSTF

二、功能

输入描述在熔点时液态金属结构的硬球直径 σ_m 和堆集密度参数 η_m,以及表征堆集密度参数随温度改变的指数衰减因子 ν,计算在各个温度 T 时液态金属的结构因数 $a(q)$曲线.

三、原理

1. 表征液态金属在熔点处的原子数密度温度关系的参数 D_m 和 D''可从质量密度的温度关系的实验公式得到.

2. 输入 D_m,D''和熔点的模型参数 σ_m,η_m 以及衰减因子 ν 的数

值，按(2－125)和(2－124)式，就可计算所给温度 T 的 $\sigma(t)$ 与 $\eta(T)$. 然后按(2－117)至(2－119)诸式计算温度 T 时的结构因数 $a(q)$ 曲线.

四、流程图 2－4

五、变量说明

* 为输入变量；＋为输出变量

SIGMAM*：熔点时的硬球直径 σ_m，单位：Å

ETAM*：熔点时的堆集密度参数 η_m.

ANU*：堆集密度参数的温度衰减指数 ν.

DM*：熔点时的密度 D_m，单位：克/cm^3.

DP*：密度的温度衰减指数 D''.

TM*：熔点 T_m. 单位：摄氏度.

NT*：需计算结构因数的温度总数.

T(I)*：I＝1，NT. 第 I 个温度. 单位：摄氏度.

NQ*＋：在每个温度计算结构因数的波矢总数.

Q(J)*＋：J＝1，NQ，第 J 个波矢值. 单位：Å^{-1}.

RTA(I)＋：I＝1，NT. 在第 I 个温度计算的堆集密度参数 $\eta(T_i)$.

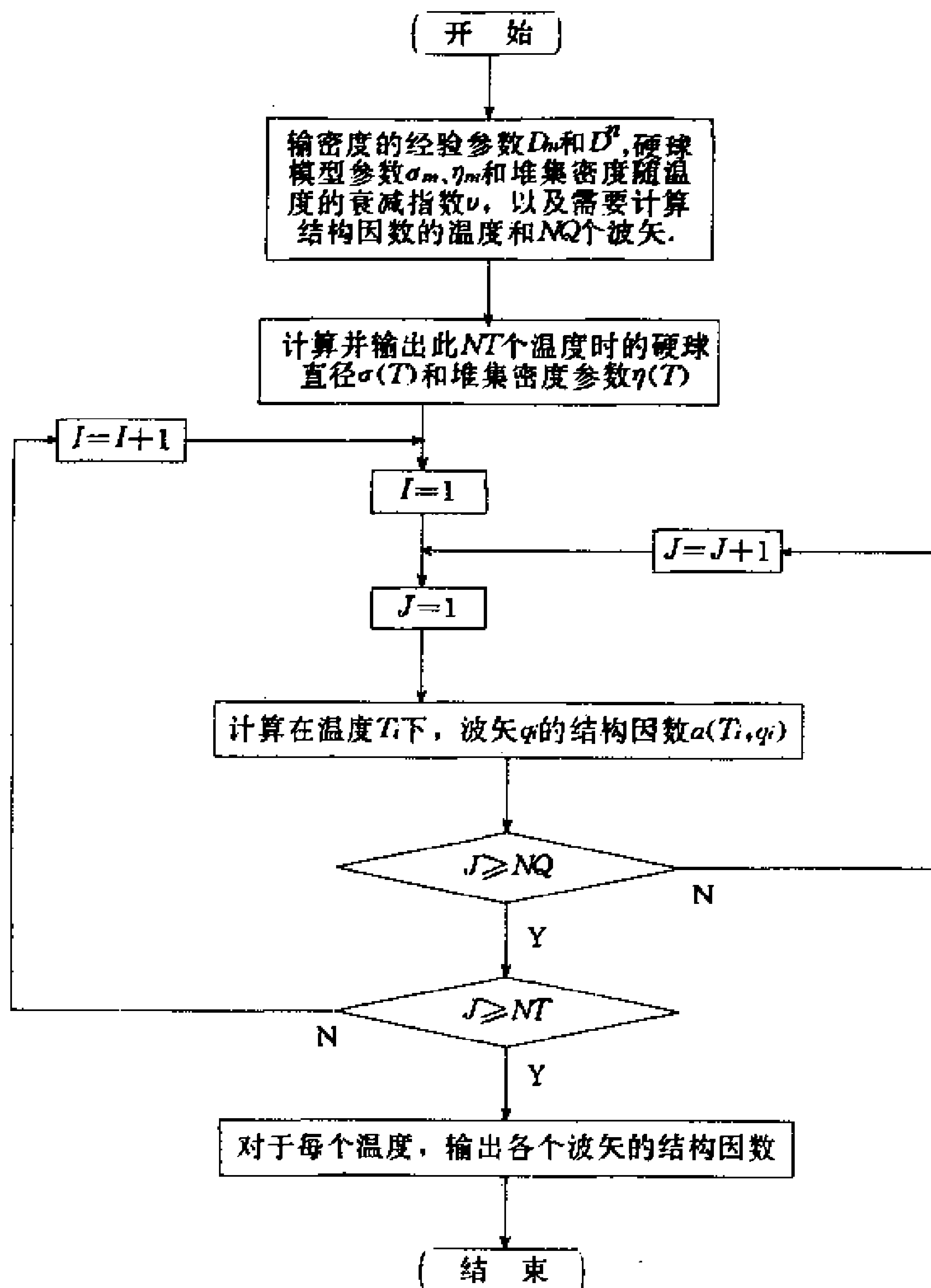
SIGMA(I)＋：I＝1，NT. 在第 I 个温度计算的硬球直径 $\sigma(T_i)$，单位：Å.

OMEGA(I)＋：I＝1，NT，在第 I 个温度计算的每原子体积. 单位：Å^3.

AQ(I，J)＋：I＝1，NT，J＝1，NQ，计算的在温度 T_i，波矢 q_j 的结构因数 $a(T_i,q_j)$.

六、计算实例

计算液态金属钠在 T＝105，200，300，450 和 550℃，波矢从



流程图2－4

0.5至6.6Å^{-1}的结构因数.运算结果示于图2-12.

本程序运行时，采用预先制备的LQMSTF・DAT的数据文

件作输入文件，数据以自由格式读入. 运行所得结果除在屏幕上显示外，还生成一个如OUT的输出文件贮存结果备查. 此外，还自动生成一个输出数据文件 LQDATA（见程序 7-1）供在屏幕上绘图用. 绘图程序参见程序 7—1 PLTCV1 和程序 7-2 PLTCV2.

运行指令：LQMSTF LQMSTF・DAT OUT

七、输出文件： LQDATA（以计算液态金属钠的结构因数为例）.

```
  56
  .50    .028   1.034   2.041   3.052   4.061
  .80    .040   1.048   2.057   3.074   4.086
 1.10    .069   1.083   2.099   3.126   4.146
 1.20    .088   1.105   2.126   3.160   4.184
 1.40    .159   1.190   2.226   3.281   4.319
 1.50    .230   1.274   2.322   3.395   4.442
 1.60    .352   1.415   2.481   3.575   4.632
 1.65    .447   1.522   2.598   3.702   4.761
 1.70    .577   1.666   2.752   3.861   4.917
 1.75    .758   1.860   2.952   4.054   5.100
 1.80   1.010   2.117   3.203   4.280   5.304
 1.85   1.351   2.444   3.500   4.523   5.512
 1.90   1.781   2.819   3.811   4.751   5.697
 1.95   2.239   3.172   4.074   4.921   5.826
 2.00   2.579   3.393   4.216   4.996   5.878
 2.05   2.651   3.406   4.201   4.968   5.850
 2.10   2.456   3.236   4.058   4.861   5.760
 2.15   2.128   2.975   3.850   4.709   5.636
 2.20   1.791   2.705   3.631   4.545   5.499
 2.25   1.504   2.466   3.432   4.390   5.366
 2.30   1.276   2.269   3.262   4.252   5.246
 2.35   1.100   2.113   3.123   4.135   5.141
 2.45    .865   1.895   2.923   3.958   4.978
 2.60    .684   1.720   2.755   3.800   4.827
```

2.65	.652	1.688	2.723	3.769	4.796
2.70	.629	1.665	2.699	3.745	4.772
2.80	.606	1.641	2.674	3.718	4.744
2.85	.605	1.639	2.671	3.714	4.739
2.90	.610	1.643	2.674	3.715	4.739
2.95	.620	1.652	2.682	3.720	4.743
3.00	.636	1.666	2.695	3.731	4.752
3.10	.685	1.712	2.735	3.765	4.782
3.20	.758	1.778	2.796	3.816	4.828
3.40	.974	1.971	2.967	3.960	4.956
3.60	1.224	2.189	3.158	4.119	5.098
3.70	1.309	2.264	3.225	4.178	5.152
3.80	1.334	2.292	3.254	4.208	5.182
3.90	1.299	2.269	3.241	4.205	5.185
4.00	1.221	2.208	3.194	4.175	5.163
4.10	1.127	2.129	3.129	4.126	5.123
4.20	1.036	2.048	3.058	4.069	5.074
4.30	.958	1.977	2.994	4.014	5.024
4.50	.858	1.881	2.901	3.928	4.943
4.60	.835	1.856	2.876	3.902	4.917
4.70	.829	1.847	2.864	3.887	4.901
4.80	.837	1.852	2.866	3.884	4.895
4.90	.860	1.869	2.879	3.892	4.900
5.00	.895	1.899	2.902	3.908	4.913
5.20	.991	1.981	2.973	3.964	4.959
5.40	1.090	2.069	3.052	4.030	5.018
5.60	1.139	2.120	3.102	4.079	5.065
5.80	1.113	2.107	3.099	4.088	5.079
6.00	1.040	2.047	3.052	4.057	5.057
6.20	.965	1.979	2.992	4.007	5.015
6.40	.918	1.933	2.946	3.964	4.974
6.60	.909	1.918	2.928	3.941	4.950

八、源程序:LQMSTF·FOR.

```
                    PROGRAM LQMSTF
      DIMENSION T(6),DT(6),ETA(6),SIGMA(6)
      DIMENSION  Q(60),AQ(6,60)
      CHARACTER INFMAT * 80
      OPEN(1,FILE=' ',STATUS='OLD')
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      OPEN(10,FILE='LQDATA',STATUS='NEW')
      READ(1,*) INFMAT
      WRITE(*,*) INFMAT
      WRITE(6,*) INFMAT
      READ(1,*) SIGMAM,ETAM,ANU
      WRITE(*,10) SIGMAM,ETAM,ANU
      WRITE(6,10) SIGMAM,ETAM,ANU
10    FORMAT(' SIGMAM =',F5.3,'  ETAM =',
     /         F5.3,7X,'ANU =',E11.3)
      READ(1,*) DM,DP,TM
      WRITE(*,20) DM,DP,TM
      WRITE(6,20) DM,DP,TM
20    FORMAT(1X,'DM =',F7.4,4X,'DP =',
     /         E11.4,3X,'TM =',F7.2)
      READ(1,*) NT,NQ
      WRITE(*,30) NT,NQ
      WRITE(6,30) NT,NQ
30    FORMAT(' NT =',I2,9X,'NQ =',I3)
      READ(1,*) (T(IT),IT=1,NT)
      WRITE(*,40)(T(IT),IT=1,NT)
      WRITE(6,40)(T(IT),IT=1,NT)
40    FORMAT(1X,'T = ',5(F7.1,2X))
      READ(1,*) (Q(I),I=1,NQ)
      DO 50 IT=1,NT
50    DT(IT)=T(IT)-TM
      WRITE(*,60)
      WRITE(6,60)
60    FORMAT(/4X,'T',9X,'ETA',5X,'SIGMA',5X,'OMEGA')
      DO 70 IT=1,NT
```

```
      ETA(IT)=ETAM * EXP(ANU * DT(IT))
      SIGMA(IT)=SIGMAM * EXP((ANU-DP/DM) * DT(IT)/3.0)
      OMEGA=3.14159265 * SIGMA(IT) * * 3/(6.0 * ETA(IT))
      WRITE( * ,80)T(IT),ETA(IT),SIGMA(IT),OMEGA
      WRITE(6,80)T(IT),ETA(IT),SIGMA(IT),OMEGA
70    CONTINUE
80    FORMAT(1X,F7.1,3X,2(F7.4,2X),F8.3)
      F=0.0
      DO 100 IT=1,NT
      ETAP=ETA(IT)
      SIGMAP=SIGMA(IT)
      E1=(1.0-ETAP) * * 4
      E2=(1.0+2.0 * ETAP) * * 2
      E=ETAP * 0.5
      ALPHA=E2/E1
      BETA=-6.0 * ETAP * (1.0+E) * * 2/E1
      GAMA=E * ALPHA
      DO 90 IQ=1,NQ
      Y=Q(IQ) * SIGMAP
      Y2=Y * * 2
      Y3=Y * * 3
      Y4=Y * * 4
      S=SIN(Y)
      C=COS(Y)
      PT1=ALPHA * (S-Y * C)
      PT2=BETA * (2.0 * Y * S-(Y2-2.0) * C-2.0)/Y
      PT3=GAMA * ((4.0 * Y3-24.0 * Y) * S-
     /                 (Y4-12.0 * Y2+24.0) * C+24.0)/Y3
      CN=-24.0 * ETA(IT) * (PT1+PT2+PT3)/Y3
90    AQ(IT,IQ)=1.0/(1.0-CN)
100   CONTINUE
      WRITE( * ,110)
      WRITE(6,110)
110   FORMAT(/2X,'I',4X,'Q',7X,'AQ(T1)',4X,
     /'AQ(T2)',4X,'AQ(T3)',4X,'AQ(T4)',4X,'AQ(T5)')
      DO 120 I=1,NQ
      WRITE( * ,130)I,Q(I),(AQ(IT,I),IT=1,NT)
      WRITE(6,130)I,Q(I),(AQ(IT,I),IT=1,NT)
```

```
120   CONTINUE
130   FORMAT(1X,I2,F7.2,5X,5(F6.3,4X))
      WRITE(10,'(1X,I5)') NQ
      DO 150 I=1,NQ
      DO 140 IT=1,NT
140   AQ(IT,I)=AQ(IT,I)+1.0*FLOAT(IT-1)
150   WRITE(10,160)Q(I),(AQ(IT,I),IT=1,NT)
160   FORMAT(1X,F5.2,6(2X,F6.3))
      CLOSE(6)
      CLOSE(10)
      STOP
      END
```

程序 2-5　液态二元合金偏结构因数的计算

一、程序名：LBASTF

二、功能

输入描述液态二元合金结构的参数：两种硬球的直径（σ_1 和 σ_2，约定 $\sigma_1<\sigma_2$）和堆集密度参数（η_1 和 η_2），两种球的混合比（$x=\frac{n_2}{n_1+n_2}$），计算偏结构因数 $S_{11}(q)$，$S_{22}(q)$和 $S_{12}(q)$.

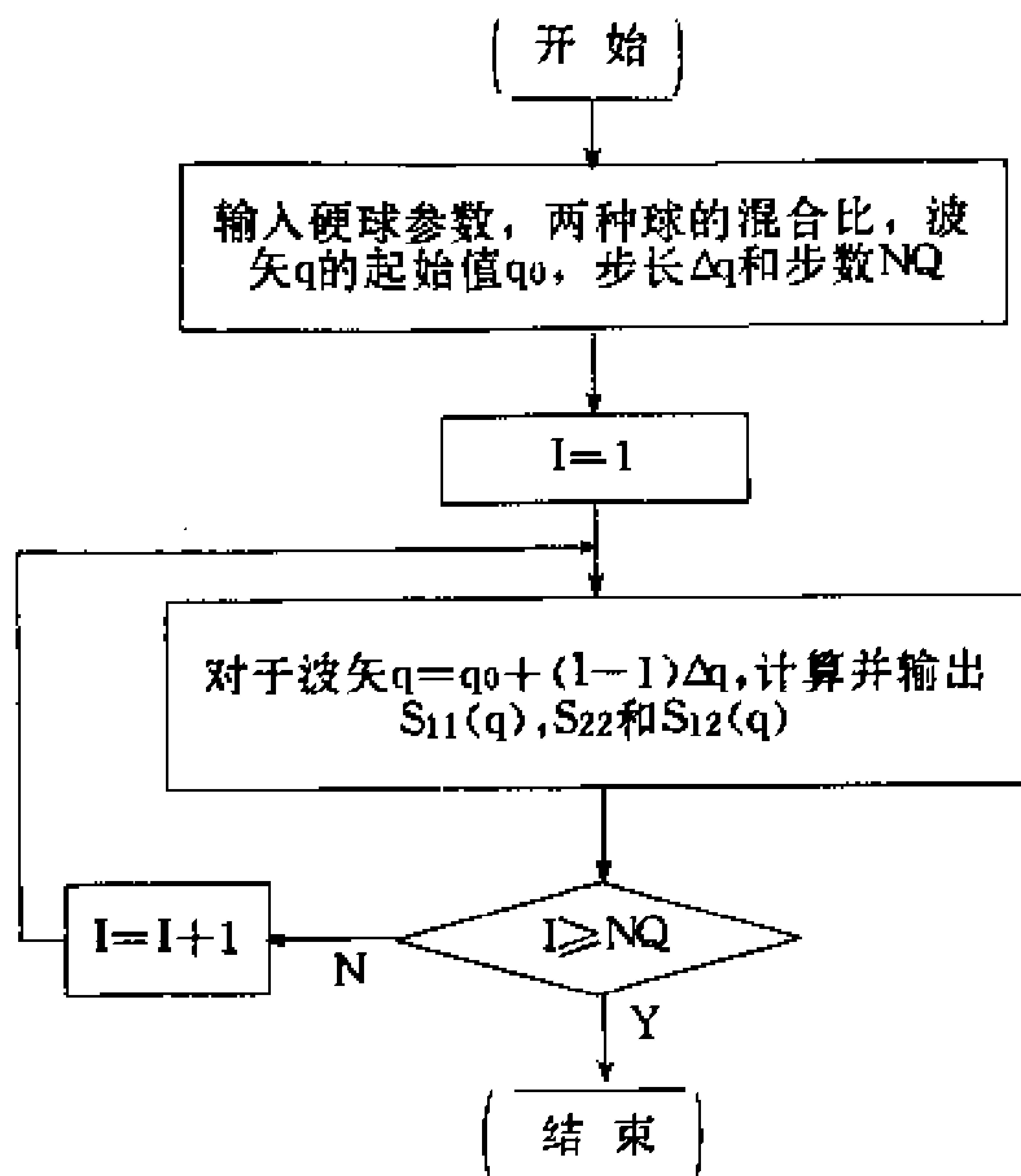
三、原理

利用输入的参数 σ_1，σ_2，η_1，η_2 和 x，按(2－136)式计算 $S_{11}(q)$，$S_{22}(q)$和 $S_{12}(q)$.

四、流程图 2－5

五、变量说明

* 为输入变量；＋为输出变量.



流程图2—5

SIGMA1*，SIGMA2*：两类硬球的直径(σ_1 和 σ_2，约定 $\sigma_1<\sigma_2$)．单位：Å．

ETA1*，ETA2*：两类硬球的堆集密度参数(η_1 和 η_2)．

X*：两类硬球的混合比．

NQ*：波矢 q 的总数．

QO*：波矢的起始值 q_0．单位：$Å^{-1}$．

DQ*：计算波矢的步长 Δq．单位：$Å^{-1}$．

Q*：波矢 q．单位：$Å^{-1}$．

S11(I)*，S22(I)*，S12(I)*：I=1，NQ．偏结构因数 $S_{11}(q)$，$S_{22}(q)$ 和 $S_{12}(q)$．

六、外部函数说明

1. ANICII

计算 $n_i \cdot c_{ii}(i=1,2)$的值.

2. ANNC12

计算$(n_1 n_2)^{1/2}. c_{12}$的值.

七、计算实例

计算钾原子浓度为30%的液态 Na-K 合金的偏结构因数. 硬球参数取自 S. Wang and S. K. Lai, J. Phys. Fd 10(1980)2717,为 $\sigma_{Na}=3.37$ Å, $\eta_{Na}=0.27$, $\sigma_K=4.12$ Å, $\eta_K=0.21$ 和 $x=0.3$. 波矢可取 NQ=80, $q_0=0.0$, $\Delta q=0.1$. 运算结果示于图 2-13.

本程序运行时,采用人机对话方式,按屏幕提示以自由格式键入输入数据. 运行结果除在屏幕上显示外,还生成一个如 OUT 的输出文件贮存结果备查;此外,还自动生成一个输出数据文件 LBDATA 供在屏幕上绘图用,绘图程序参见程序 7-2 PLTCV2.

运行指令:LBASTF OUT

八、源程序:LBASTF·FOR

```
                        PROGRAM LBASTF
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      OPEN(10,FILE='LBDATA',STATUS='NEW')
      WRITE(*,10)
10    FORMAT(' INPUT DATA: ',/,
     /'     SIGMA1,ETA1,SIGMA2,ETA2,X = '\)
      READ(*,*) SIGMA1,ETA1,SIGMA2,ETA2,X
      WRITE(6,20)SIGMA1,ETA1,SIGMA2,ETA2,X
20    FORMAT(' SIGMA1 =',F5.3,'   ETA1 =',F5.3,2X,
     /'SIGMA1 =',F5.3,'   ETA1 =',F5.3,3X,'X =',F5.3)
      WRITE(*,30)
30    FORMAT(3X,'NQ,Q0,DQ = '\)
      READ(*,*) NQ,Q0,DQ
      WRITE(6,40) NQ,Q0,DQ
40    FORMAT(' NQ =',I3,8X,'Q0 =',F5.3,4X,
     /           'DQ =',F5.3)
      WRITE(10,'(1X,I5)') NQ
```

```
      WRITE(*,50)
      WRITE(6,50)
50    FORMAT(4X,'Q',10X,'S11',7X,'S22',7X,'S12')
      DO 60 I=1,NQ+1
      Q=Q0+DQ*FLOAT(I-1)
      IF(Q0.LT.0.1E-3) Q=0.1E-3+DQ*FLOAT(I-1)
      H=SIGMA1/SIGMA2
      ETA=ETA1+ETA2
      Y=Q*SIGMA2
      AL3=H**3
      ALJ=(ETA1+AL3*ETA2)*(1.0+2.0*ETA)
      ALK=1.0+ETA+ETA*ETA
      ALM=(1.0-H)**2
      ALN=1.0+ETA1+H*(1.0+ETA2)
      T1=ALK*(ETA1+AL3*ETA2)-3.0*ETA1*ETA2*ALM*ALN
      T2=ALK+ALJ-3.0*ALM*ETA2*(ALN+ETA1)
      T3=AL3*ALK+ALJ-3.0*ETA1*ALM*(ALN+ETA2*H)
      E3=1.0/((1.0-ETA)**3)
      E4=E3/(1.0-ETA)
      T4=3.0*E4*T1
      A1=T2*E3+T4
      A2=(T3*E3+T4)/AL3
      EH=1.0+0.5*ETA
      E2=1.0/((1.0-ETA)**2)
      G11=(EH+1.5*ETA2*(H-1.0))*E2
      G22=(EH+1.5*ETA1*(1.0/H-1.0))*E2
      G12=(EH+1.5*(1.0-H)*(ETA1-ETA2)/(1.0+H))*E2
      AP2=(1.0+H)**2
      BETA1=-6.0*(ETA1*G11*G11
     /          +0.25*ETA2*AP2*H*G12*G12)
      BETA2=-6.0*(ETA2*G22*G22
     /          +0.25*ETA1*AP2*G12*G12/AL3)
      BETA12=-3.0*H*(1.0+H)*(ETA1*G11/(H**2)
     /          +ETA2*G22)*G12
      GAMA1=(ETA1*A1+AL3*ETA2*A2)*0.5
      GAMA12=2.0*GAMA1*(1.0-H)/H
      AY=H*Y
      C11=ANICII(A1,BETA1,GAMA1,ETA1,AY)
```

```
      GAMA2=GAMA1/AL3
      C22=ANICII(A2,BETA2,GAMA2,ETA2,Y)
      C12=ANNC12(A1,H,Y,X,ETA,BETA12,GAMA1,GAMA12)
      D1=1.0-C11
      D2=1.0-C22
      D=D1 * D2-C12 * C12
      S11=D2/D
      S22=D1/D
      S12=C12/D
      WRITE( * ,70) Q,S11,S22,S12
      WRITE(6,70) Q,S11,S22,S12
      IF(Q.LT.0.1) GO TO 60
      S11=S11+3.0
      S22=S22+2.0
      S12=S12+1.0
      WRITE(10,70) Q,S11,S22,S12
60    CONTINUE
70    FORMAT(2X,F5.2,5X,3(F7.3,3X))
      CLOSE(6)
      CLOSE(10)
      STOP
      END
        FUNCTION ANICII(AI,BETAI,GAMAI,ETAI,YI)
      Y2=YI * YI
      Y3=Y2 * YI
      Y4=Y3 * YI
      S=SIN(YI)
      C=COS(YI)
      P=AI * (S-YI * C)+BETAI * (2. * YI * S-(Y2-2.) * C-2.)/YI
      Q=GAMAI * ((4.0 * Y3-24.0 * YI) * S
     /             -(Y4-12.0 * Y2+24.0) * C+24.0)/Y3
      ANICII=-24.0 * ETAI * (P+Q)/Y3
      RETURN
      END
        FUNCTION ANNC12(A1,H,Y,X,ETA,
     /                 BETA12,GAMA1,GAMA12)
      AP3=H * * 3
      AL=1.0-H
```

```
      Y1=H*Y
      Y2=Y1*Y1
      Y3=Y2*Y1
      Y4=Y3*Y1
      YL=0.5E0*Y*AL
      S=SIN(Y1)
      C=COS(Y1)
      SL=SIN(YL)
      CL=COS(YL)
      FF=SQRT(X*(1.0-X))*AP3/(X+(1.0-X)*AP3)
      P1=BETA12*(2.0*Y1*C+(Y2-2.0)*S)
      P2=GAMA12*((3.*Y2-6.)*C+(Y3-6.*Y1)*S+6.)/Y1
      P3=GAMA1*((4.0*Y3-24.0*Y1)*C
     /            +(Y4-12.0*Y2+24.0)*S)/Y2
      T2=SL*(P1+P2+P3)/Y4
      Q1=BETA12*(2.0*Y1*S-(Y2-2.0)*C-2.0)
      Q2=GAMA12*((3.0*Y2-6.0)*S-(Y3-6.0*Y1)*C)/Y1
      Q3=GAMA1*((4.0*Y3-24.0*Y1)*S
     /   -(Y4-12.0*Y2+24.0)*C+24.0)/Y2
      T3=CL*(Q1+Q2+Q3)/Y4
      ALY=2.0*H*Y1
      R1=CL*((S-Y1*C)/Y2-AL*C/ALY)
      R2=SL*((C+Y1*S)/Y2+AL*S/ALY)
      T4=A1*(R1+R2)/Y1
      ANNC12=-24.0*ETA*FF*(T2+T3+T4)
      RETURN
      END
```

参考文献

[1] D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J. W. Cahn, Phys. Rev. Lett., 53(1984)1951.

[2] P. A. Bancel, P. A. Heiney, P. W. Stephens, A. I. Goldman and P. M. Horn, phys. Rev. Lett., 54(1985)2422.

[3] V. Elser, Acta Cryst., A42(1986)36.

[4] Y. C. Feng, G. Lu and R. L. Wither, J. Phys. C. Matter, 1(1989)3695.

[5] 冯如松主编，邹宪武、金准智、田德诚编著，金属物理上册(第六章)，高等教育出版社，1992.

[6] 黄胜涛等著，非晶态材料的结构和结构分析(第一章)，科学出版社，1987.

[7] R. Haensel et al., in "Liquid and Amorphous Metals" edi. by E. Lüscher and H. Coufat, 1980, P. 459.

[8] H. Schenk, Acta cryst., A37(1981)573.

[9] 下地光雄著，郭淦钦译，液态金属(第三章)，科学出版社，1977.

[10] J. M. Ziman, Models of Disorder, Cambridge University Press, London, 1979.

[11] 早稻田嘉夫，固体物理(日)，10(1975)459；12(1977)181.

[12] 黄胜涛主编，固体 X 射线学(二)高等教育出版社，1990.

[13] X. Zou, Z. Jin and Y. Shang, Static structure factor of non-simple liquid metals, Bi, Ga, Sb and Sn, Phys. stat. sol. (b) 139(1987)356.

[14] X. Zou, Z. Jin and S. Tang, Temperature dependence of the state structure factor for liquid Bi, Ga, sb and sn, Phys. stat. sol. (b) 142(1987)9.

[15] X. Zou. Z. Jin and Y. Yao, Structure factor of liquid Zn, Cd and Hg, Phys. Stat. sol. (b) 145(1988)73.

[16] Z. Jin, Z. Zou and D. Tian, Dependence of the Structure factors upon the temperature for liquid metals Zn and Hg, phys. stat. sol. (b) 147(1988)45.

第三章　晶体中的弹性波

在讨论晶体的弹性性质时，一般可以把晶体看成是均匀连续介质，而不是原子的周期性排列．这一近似在弹性波的波长大于 10^{-6} 米(即频率低于 10^{9} 千赫)时正确，而这正是人们感兴趣的频率范围．晶体中的弹性波的研究很重要，例如通过弹性波可测量晶体的弹性常数；研究晶格的缺陷等．在此基础上又发展了超声衰减，声发散等固体物理研究方法．弹性波的传播特性在技术上也得到广泛应用，如超声波探伤，彩色电视机上的超声延迟线，雷达系统中为了压缩脉冲而采用的衍射光栅色散过滤器等．而地震学上正是根据最先的纵波(一般说来，纵波的波速大于横波的波速)和横波到达观测站的时间间隔，来确定地震中心至观测站的距离．

晶体的各向异性的弹性特性，使声波在晶体中的传播十分复杂．晶体除了产生体积形变外，还产生剪切形变，因此晶体变形时激起两种类型的波：压缩波和切变波．压缩波又称为纵波；切变波又称为横波．它们以不同的速度在介质中传播．

§3.1　晶体弹性介质的基本特性

任何晶体都不是绝对刚体，当其受到外力作用以后，将引起形变(应变)，与此同时，介质内部产生这一部分和那一部分之间作用于交界面上的相互作用力，这是一个面力(应力)．应力和应变是研究弹性介质运动基本规律的出发点，也是研究弹性体中波动及

其振动的理论基础.

§3.1.1 应力张量与应变张量

一、应力张量

考察在某一时间,占据空间 V 的连续介质 A,如图 3-1 所示.

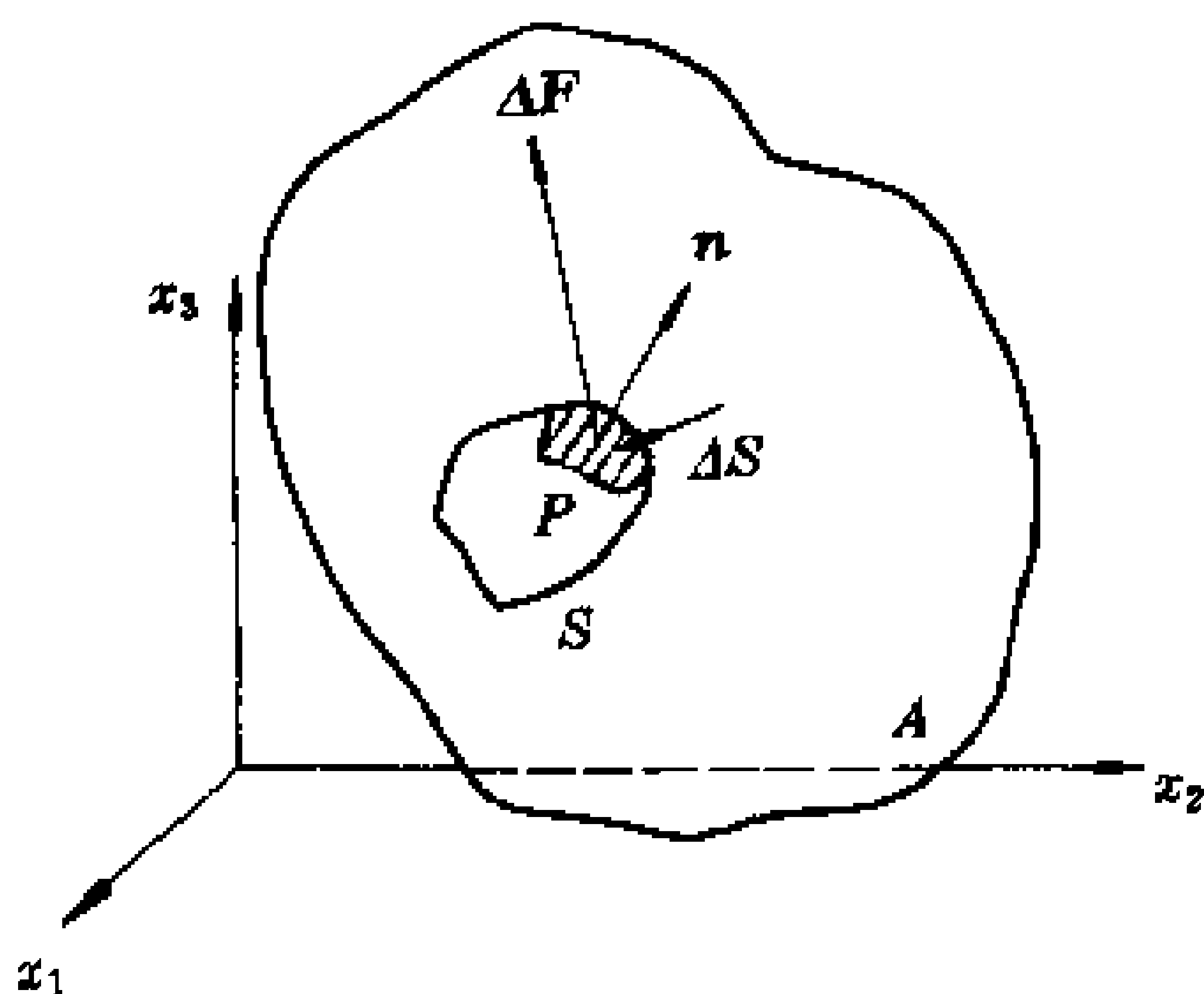


图 3-1 应力原理

想像在 A 的内部有一闭合曲面 S,此闭合曲面内部的物质将受到两类力的作用. 一类称为体力,它与质量的分布有关,如重力、电磁力等;另一类称为面力,它们是外部物质通过界面 S 对内部物质的作用力. 这是形变介质内部不同部分之间的相互作用. 单位面积上的面力称为(内)应力. 考察曲面 S 上一个面积为 ΔS 的面元,在 ΔS 内取一点 P,自 P 作一个垂直于 ΔS 的单位向量 $\boldsymbol{n}$,其方向由 S 的内部指向外部. 位于 $\boldsymbol{n}$ 正向部分的物质对位于负向的物质的作用力为 ΔF,力 ΔF 与面积的位置、大小以及法线的方位有关. 当 $\Delta S \to 0$ 时,比值 $\frac{\Delta F}{\Delta S}$ 趋于一个确定的极限 $\frac{dF}{ds}$;并且,在极限

状态下作用在曲面 ΔS 上的力绕面积内任一点的力矩等于零．由此得到一个极限向量

$$t=\lim_{\Delta S\to 0}\frac{\Delta F}{\Delta S}=\frac{dF}{ds} \tag{3-1}$$

t 定义为该点的应力向量．一般地，t 与 n 的方向并不相同．

若过 P 点另取一封闭曲面 S'，并在 P 点取一微面元 dS'（它的（外）法线是 n'），则同样可定义一个应力矢量 t'．dS'和 dS 虽然都过同一点 P，但 t'和 t 代表介质不同部分之间的作用力．由于过 P 点可以引无数不同法线的分界面，所以 P 点可以对应无数个应力矢量 $t(n)$．由此可见，对于一个确定的点 P，只有同时给定一个确定的方向 n，才能对应一个有确定意义的应力矢量 t．给定一个 n 后，如何求得相应的应力矢量 t?弹性理论证明：只要知道过 P 点的三个相互正交的微分面元上的应力向量，就可以确定过 P 点的任一给定法线 n 的面元上的应力矢量．

过 P 点作垂直于坐标轴方向上的三个面元（见图 3-2），将各面元上的应力矢量分解为正应力与切应力．正应力平行于各面元的法线方向，也就是平行于坐标轴的分量，记为 σ_{xx}，σ_{yy}，σ_{zz}；切应力是在平面内，它再分解为平行于坐标轴的分量，记为 σ_{xy}，σ_{xz}，σ_{yx}，σ_{yz}，σ_{zx}，σ_{zy}．应力分量的脚标，前一个字母表示力所作用的面的法线方向，后一个字母表示力的作用方向．如 σ_{yy}表示作用在垂直于 y 轴的面元上应力矢量在 y 方向的分量；σ_{xy}表示作用在垂直于 x 轴的面元上应力矢量沿 y 轴方向的分量．

三个正应力 σ_{xx}，σ_{yy}，σ_{zz}，六个切应力 σ_{xy}，σ_{xz}，σ_{yx}，σ_{yz}，σ_{zx}，σ_{zy}一起描述了一点的应力状态，这九个分量就组成了应力张量．

理论上已证明，切应力是互等的，即

$$\sigma_{yx}=\sigma_{xy},\quad \sigma_{zy}=\sigma_{yz},\quad \sigma_{xz}=\sigma_{zx} \tag{3-2}$$

所以，应力张量是二阶对称张量，用矩阵表示，可记为：

$$\{\sigma\}=\begin{pmatrix}\sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz}\\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz}\\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz}\end{pmatrix} \tag{3-3}$$

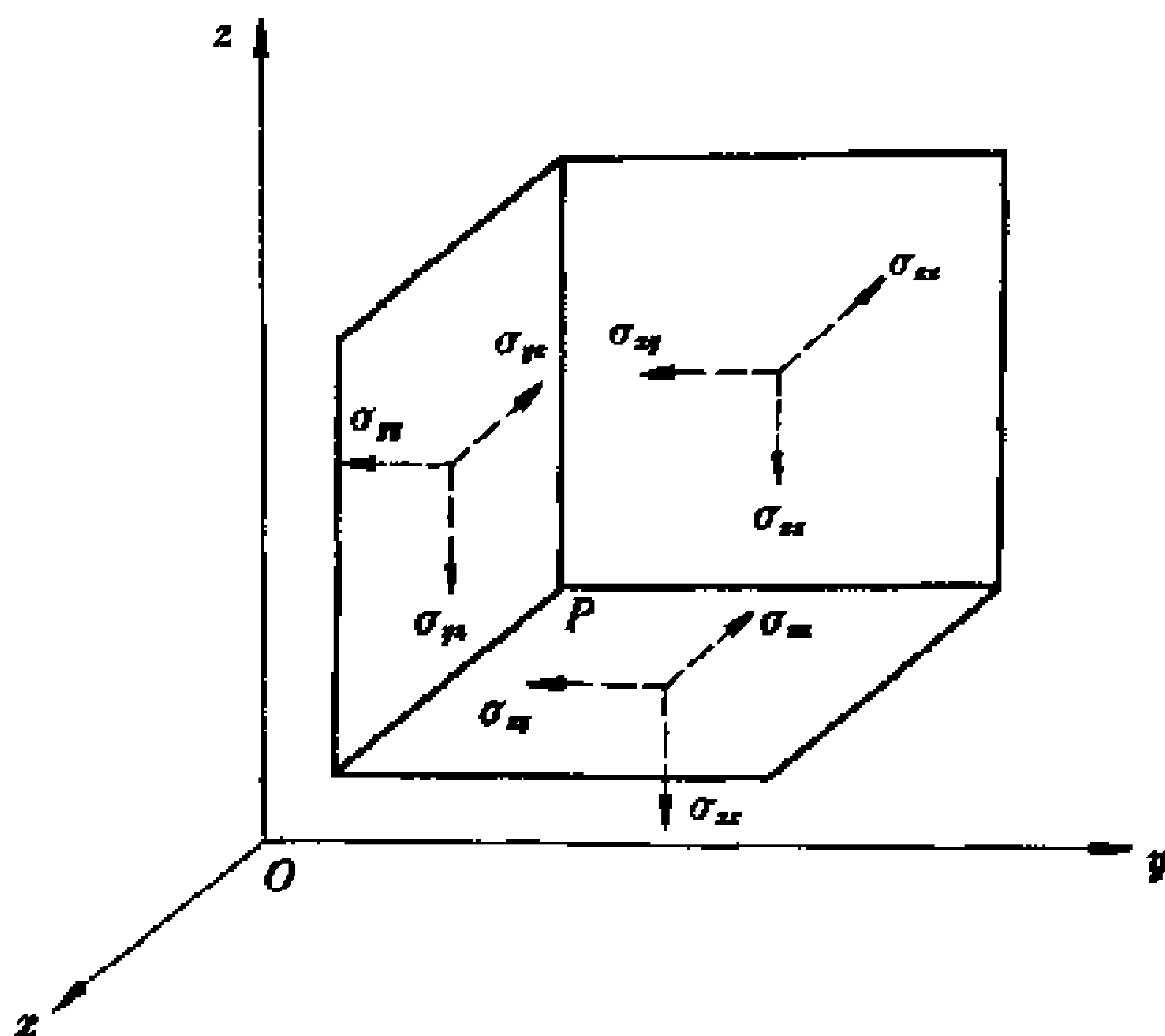


图 3-2 固体中的应力和应力分量

可以证明：

$$t=n\cdot\hat{\sigma} \tag{3-4}$$

即若已知应力张量 $\hat{\sigma}$，则给定 n 即可求出 t.

二、应变张量

固体发生形变后，不仅各方向的长度发生变化，其棱边夹角也会发生改变，前者是长度形变，后者是切形变.

为了研究弹性体中一点的形变状态，试取物体中 P 点附近一微小立方体，见图 3-3(a). 先分析与 xoy 面平行的面的投影的形变，见图 3-3(b). 形变前棱边为 $P'A'$ 和 $P'B'$，形变后移到 $P''A''$ 和 $P''B''$ 位置. 其形变可分为两种：沿坐标方向伸长（缩短）及棱边夹角的变化.

介质的形变是介质中各点相对于原始平衡位置的位移不同引起的，因此形变可用各点相对于原始平衡位置的位移表之.

如取 $P(x,y,z)$ 点的位移为 (u_x,u_y,u_z)，则 $P'(x,y)$ 的位移为

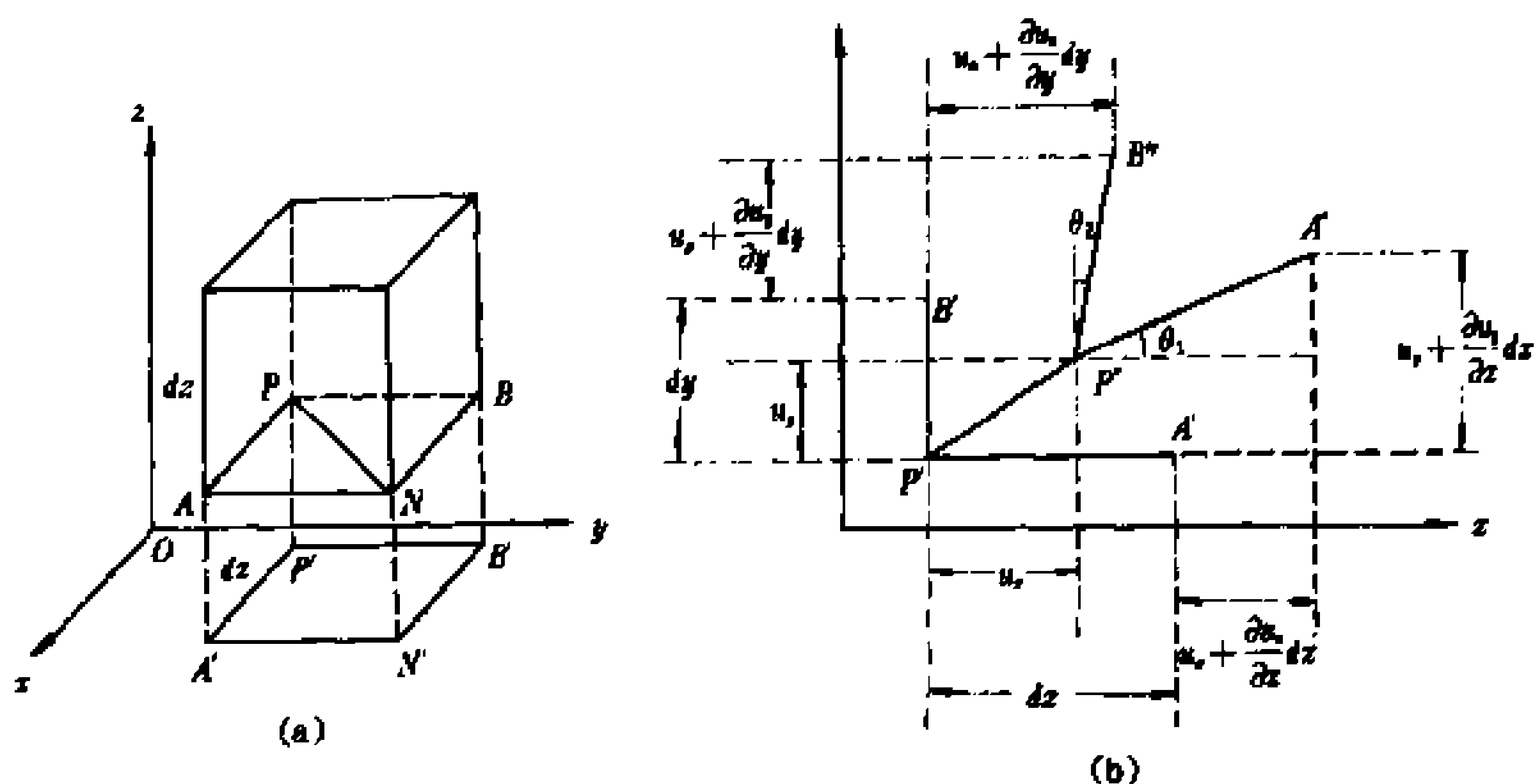


图 3-3　固体内一点邻近的应变

(u_x, u_y). 由于介质中各点位移不同，u_x, u_y, u_z 皆为坐标(x, y, z)的函数，所以 $A'(x+dx, y)$的水平位移为$(u_x+\frac{\partial u_x}{\partial x}dx)$，线段 $P'A'$的水平伸长相对值为

$$e_{xx}=\frac{(u_x+\frac{\partial u_x}{\partial x}dx)-u_x}{dx}=\frac{\partial u_x}{\partial x} \qquad (3-5)$$

是在 x 方向上单位长度的伸长(压缩)量，称为正应变.

同理可得 y 方向和 z 方向的正应变

$$e_{yy}=\frac{\partial u_y}{\partial y} \qquad (3-6)$$

$$e_{zz}=\frac{\partial u_z}{\partial z} \qquad (3-7)$$

除了长度变化之外，由图 3－3(b)可见，$P'A'$和 $P'B'$间的夹

角也变化了．由于$P'(x,y)$点沿y方向位移为u_y，所以$A'(x+dx,y)$的y方向位移为$(u_y+\frac{\partial u_y}{\partial x}dx)$，而$P''A''$的长度变为$(dx+\frac{\partial u_x}{\partial x}dx)$，所以$P''A''$绕$OZ$轴向$P'A'$转动了角度

$$\theta_1=\mathrm{tg}^{-1}\left[\frac{(u_y+\frac{\partial u_y}{\partial x}dx)-u_y}{dx+\frac{\partial u_x}{\partial x}dx}\right]$$

$$=\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{\partial u_y}{\partial x}\right)\approx\frac{\partial u_y}{\partial x} \tag{3-8}$$

(在线弹性理论中，只考虑$\frac{\partial u_x}{\partial x}\ll 1$的情况，下面均同．)

同理可得y方向棱边绕OZ轴旋转角

$$\theta_2=\frac{\partial u_x}{\partial y} \tag{3-9}$$

因此在形变中，立方体在XOY平面中两棱边的夹角减小量为$(\theta_1+\theta_2)$．我们定义

$$e_{yx}=e_{xy}=\frac{1}{2}(\theta_1+\theta_2)=\frac{1}{2}(\frac{\partial u_y}{\partial x}+\frac{\partial u_x}{\partial y}) \tag{3-10}$$

为切应变．同理可得

$$e_{zy}=e_{yz}=\frac{1}{2}(\frac{\partial u_z}{\partial y}+\frac{\partial u_y}{\partial z}) \tag{3-11}$$

$$e_{xz}=e_{zx}=\frac{1}{2}(\frac{\partial u_x}{\partial z}+\frac{\partial u_z}{\partial x}) \tag{3-12}$$

三个正应变分量与六个切应变分量组成一个二阶对称张量，称为应变张量，它描述了一点的应变状态．用矩阵表示，记为

$$\{e\}=\begin{bmatrix} e_{xx} & e_{xy} & e_{xz} \\ e_{yx} & e_{yy} & e_{yz} \\ e_{zx} & e_{zy} & e_{zz} \end{bmatrix} \tag{3-13}$$

根据弹性的连续性的要求，各应变张量分量e_{ij}之间不可能是互相独立的，它们必须满足下面六个方程，即相容性方程：

$$
\begin{cases}
\dfrac{\partial^2 e_{xx}}{\partial y \partial z}=\dfrac{\partial}{\partial x}\left(-\dfrac{\partial e_{yz}}{\partial x}+\dfrac{\partial e_{zx}}{\partial y}+\dfrac{\partial e_{xy}}{\partial z}\right), \\
\dfrac{\partial^2 e_{yy}}{\partial z \partial x}=\dfrac{\partial}{\partial y}\left(-\dfrac{\partial e_{zx}}{\partial y}+\dfrac{\partial e_{xy}}{\partial z}+\dfrac{\partial e_{yz}}{\partial x}\right), \\
\dfrac{\partial^2 e_{zz}}{\partial x \partial y}=\dfrac{\partial}{\partial z}\left(-\dfrac{\partial e_{xy}}{\partial z}+\dfrac{\partial e_{yz}}{\partial x}+\dfrac{\partial e_{zx}}{\partial y}\right), \\
2\dfrac{\partial^2 e_{xy}}{\partial x \partial y}=\dfrac{\partial^2 e_{xx}}{\partial y^2}+\dfrac{\partial^2 e_{yy}}{\partial x^2}, \\
2\dfrac{\partial^2 e_{yz}}{\partial y \partial z}=\dfrac{\partial^2 e_{yy}}{\partial z^2}+\dfrac{\partial^2 e_{zz}}{\partial y^2}, \\
2\dfrac{\partial^2 e_{zx}}{\partial z \partial x}=\dfrac{\partial^2 e_{zz}}{\partial x^2}+\dfrac{\partial^2 e_{xx}}{\partial z^2}.
\end{cases}
\qquad (3-14)
$$

3.1.2 形变动力学方程

设在弹性体中任取一体元 ΔV，其闭合边界表面为 ΔS，外法线为 $\boldsymbol{n}$. 弹性体的质量密度为 ρ. 作用在该弹性体的单位体积上的体力为 $\boldsymbol{f}$，单位表面积上的面力为 $\boldsymbol{t}$. 于是所受合力为

$$
\boldsymbol{F}=\iiint_{\Delta V} \boldsymbol{f} dV+\oiint_{\Delta S} \boldsymbol{t} dS \qquad (3-15)
$$

按牛顿力学的动量定理有

$$
\frac{d}{dt}\iiint_{\Delta V} \rho \boldsymbol{V} dV=\iiint_{\Delta V} \boldsymbol{f} dV+\oiint_{\Delta S} \boldsymbol{t} dS \qquad (3-16)
$$

应用高斯定理，将面积分化为体积分，且考虑到 ΔV 的任意性，则可由上两式导出：

$$
\Delta \cdot \hat{\sigma}+\boldsymbol{f}=\rho \boldsymbol{a} \qquad (3-17)
$$

上式的分量形式是

$$\frac{\partial\sigma_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial\sigma_{yx}}{\partial y}+\frac{\partial\sigma_{zx}}{\partial z}+f_x=\rho\frac{\partial^2 u_x}{\partial t^2}$$

$$\frac{\partial\sigma_{xy}}{\partial x}+\frac{\partial\sigma_{yy}}{\partial y}+\frac{\partial\sigma_{zy}}{\partial z}+f_y=\rho\frac{\partial^2 u_y}{\partial t^2} \qquad (3-18)$$

$$\frac{\partial\sigma_{xz}}{\partial x}+\frac{\partial\sigma_{yz}}{\partial y}+\frac{\partial\sigma_{zz}}{\partial z}+f_z=\rho\frac{\partial^2 u_z}{\partial t^2}$$

它是用应力表示的平衡方程.

对于静平衡，$a=0$，则

$$\nabla\cdot\hat{\sigma}+f=0 \qquad (3-19)$$

3.1.3 形变能密度与广义虎克定律

弹性体在外力作用下产生弹性形变，各质元偏离自己的平衡位置. 外力作功以弹性势能的形式贮存在弹性体内. 单位体积内的弹性能称为弹性能密度，用 W 表示，它是应变 e_{ij} 的函数. 将 $W(e_{ij})$ 在 $e_{ij}=0$ 附近展成泰勒级数：

$$W(e_{ij})=W(0)+\left.\frac{\partial W}{\partial e_{ij}}\right|_{e_{ij}=0}e_{ij}+\frac{1}{2!}\left.\frac{\partial^2 W}{\partial e_{kl}\partial e_{mn}}\right|_{e_{ij}=0}e_{kl}e_{mn}$$

$$+\frac{1}{3!}\left.\frac{\partial^3 W}{\partial e_{kl}\partial e_{mn}\partial e_{rs}}\right|_{e_{ij}=0}e_{kl}e_{mn}e_{rs}+\cdots\cdots \qquad (3-20)$$

由于弹性体在平衡态时，势能取极小值，令此极小值为零，于是有：

$$W(0)=0\ ,\ \left.\frac{\partial W}{\partial e_{ij}}\right|_{e_{ij}=0}=0 \qquad (3-21)$$

忽略高阶项，则弹性势能密度由下式表达：

$$W_{(e_{ij})}=\frac{1}{2}\left.\frac{\partial^2 W}{\partial e_{kl}\partial e_{mn}}\right|_{e_{ij}=0}e_{kl}e_{mn} \qquad (3-22)$$

令

$$C_{klmn}=\left.\frac{\partial^2 W}{\partial e_{kl}\partial e_{mn}}\right|_{e_{ij}=0} \qquad (3-23)$$

C_{klmn} 称为弹性常数. 于是 $W(e_{ij})$ 可表达为

$$W=\frac{1}{2}C_{klmn}e_{kl}e_{mn} \tag{3-24}$$

由于

$$\frac{\partial^2 W}{\partial e_{kl}\partial e_{mn}}=\frac{\partial^2 W}{\partial e_{mn}\partial e_{kl}} \tag{3-25}$$

以及 $e_{ij}=e_{ji}$，81 个弹性常数 C_{klmn} 组成的四阶张量，各组元满足关系式：

$$C_{klmn}=C_{mnkl}=C_{lkmn}=C_{klnm} \tag{3-26}$$

所以，它是一个对称张量，独立的组元共 21 个．

体积为 V 的弹性体内贮存的总弹性势能 Φ 等于下面的积分式：

$$\Phi=\iiint_V W(e_{ij})dV \tag{3-27}$$

Φ 等于形变过程中外力对该形变体所作的功．

现假定有一附加小位移 δu，与之对应的附加应变为 δe_{ij}，则 Φ 的微小变化是：

$$\delta\Phi=\iiint_V \frac{\partial E}{\partial e_{ij}}\delta e_{ij}dV \tag{3-28}$$

另一方面，外力对位移 δu 所作的功是

$$\begin{aligned}\delta\Phi&=\iiint_V f\cdot\delta u dV+\iint_S t\cdot\delta u dS\\&=\iiint_V f_i\delta u_i dV+\iiint_V \nabla\cdot(\hat{\sigma}\cdot\delta u)dV\\&=\iiint_V [f_i\delta u_i+\partial_i(\sigma_{ij}\delta u_j)]dV\\&=\iiint_V [-\partial_i\sigma_{ij}\delta u_j+\partial_i\sigma_{ij}\delta u_j+\sigma_{ij}\partial(\delta u_j)]dV\\&=\iiint_V \sigma_{ij}\delta(\partial_i u_j)dV=\iiint_V \sigma_{ij}\delta(e_{ij})dV\end{aligned} \tag{3-29}$$

比较上两式，有

$$\sigma_{ij}=\frac{\partial W}{\partial e_{ij}} \tag{3-30}$$

将 W 的表达式代入上式，运算后得

$$\sigma_{ij}=C_{ijkl}e_{kl} \qquad i,j,k,l=1,2,3 \tag{3-31}$$

此即广义虎克定律．它反映了应力和应变之间的响应关系．上式一共有 9 个线性方程．由于 $\sigma_{ij}=\sigma_{ji}$，$e_{ij}=e_{ji}$，且为了实际应用上的方便，一般都采用下面的脚标变换，将对称四阶张量 C_{ijkl}用 6×6 的角对称数表 C_{KM}表示，如表 3-1.

表 3-1　关于弹性常数的张量表示和矩阵表示的分量脚标间的对应关系

(ij)	11	22	33	23(32)	31(13)	12(21)
K 或 M	1	2	3	4	5	6

于是有下列相应的变换：

四阶张量　　6×6 方阵

$C_{ijkl} \longrightarrow C_{KM} \quad (i,j,k,l=1,2,3;K,M=1,2\cdots\cdots6)$

$\sigma_{ij} \longrightarrow \sigma_{ij} \quad (i,j=1,2,3)$

$2e_{ij} \longrightarrow \varepsilon_{ij} \quad (i,j=1,2,3,\text{ 但 } i\neq j)$

$e_{ij} \longrightarrow \varepsilon_{ij}$

广义虎克定律可具体表达为：

$$\begin{aligned}
\sigma_{xx}&=C_{11}\varepsilon_{xx}+C_{12}\varepsilon_{yy}+C_{13}\varepsilon_{zz}+C_{14}\varepsilon_{yz}+C_{15}\varepsilon_{zx}+C_{16}\varepsilon_{xy}\\
\sigma_{yy}&=C_{21}\varepsilon_{xx}+C_{22}\varepsilon_{yy}+C_{23}\varepsilon_{zz}+C_{24}\varepsilon_{yz}+C_{25}\varepsilon_{zx}+C_{26}\varepsilon_{xy}\\
\sigma_{zz}&=C_{31}\varepsilon_{xx}+C_{32}\varepsilon_{yy}+C_{33}\varepsilon_{zz}+C_{34}\varepsilon_{yz}+C_{35}\varepsilon_{zx}+C_{36}\varepsilon_{xy}\\
\sigma_{yz}&=C_{41}\varepsilon_{xx}+C_{42}\varepsilon_{yy}+C_{43}\varepsilon_{zz}+C_{44}\varepsilon_{yz}+C_{45}\varepsilon_{zx}+C_{46}\varepsilon_{xy}\\
\sigma_{zx}&=C_{51}\varepsilon_{xx}+C_{52}\varepsilon_{yy}+C_{53}\varepsilon_{zz}+C_{54}\varepsilon_{yz}+C_{55}\varepsilon_{zx}+C_{56}\varepsilon_{xy}\\
\sigma_{xy}&=C_{61}\varepsilon_{xx}+C_{62}\varepsilon_{yy}+C_{63}\varepsilon_{zz}+C_{64}\varepsilon_{yz}+C_{65}\varepsilon_{zx}+C_{66}\varepsilon_{xy}
\end{aligned} \tag{3-32}$$

弹性常数 C_{KM}组成 6×6 对称方阵

$$\begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13}\cdots\cdots C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23}\cdots\cdots C_{26} \\ \vdots & \vdots & \vdots \quad\quad \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots \quad\quad \vdots \\ C_{61} & C_{62} & C_{63}\cdots\cdots C_{66} \end{vmatrix} \tag{3-33}$$

一共有 21 个独立的阵元.

§3.2 波动方程及其求解

如果略去体力 $\boldsymbol{f}$，平衡方程(3－17)变为

$$\nabla \cdot \dot{\sigma} = \rho \boldsymbol{a} \tag{3-34}$$

写成分量形式为

$$\sum_{i=1}^{3} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} - \rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} = 0 \qquad j=1,2,3 \tag{3-35}$$

将虎克定律(3－31)式和应变矩阵(3－13)代入(3－35)式，经运算后有

$$C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_k}{\partial x_i \partial x_l} = \rho \frac{\partial^2 u_j}{\partial t^2} \qquad i,j,k,l=1,2,3 \tag{3-36}$$

此即弹性体中的波动方程.

对于无限大的各向异性弹性固体，(3－36)式的解是一平面波

$$\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t) = A\exp[iq(\boldsymbol{r}-vt)] \tag{3-37}$$

式中 $\boldsymbol{u}(\boldsymbol{r},t)$是在 $\boldsymbol{r}$ 处 t 时刻的位移矢量，$\boldsymbol{q}$ 是波矢，$\boldsymbol{A}$ 是振幅. 其中

$$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{i} + y\boldsymbol{j} + z\boldsymbol{k} \tag{3-38}$$

$$\boldsymbol{A} = A_1\boldsymbol{i} + A_2\boldsymbol{j} + A_3\boldsymbol{k} \tag{3-39}$$

(3－36)式的解亦可写成

$$u_j = A_j\exp[iq(l_1x + l_2y + l_3z - vt)] \qquad j=1,2,3 \tag{3-40}$$

l_1、l_2、l_3 是平面波的传播方向(波矢 $\boldsymbol{q}$ 的方向)的方向余弦，如 $\boldsymbol{q}$ 与 z 轴的夹角为 θ，$\boldsymbol{q}$ 在 xy 平面上的投影与 x 轴的夹角为 ψ，则有

$$l_1=\sin\theta\cos\psi,\qquad l_2=\sin\theta\sin\psi,\qquad l_3=\cos\theta,\quad (3-41)$$

而 $v=\dfrac{\omega}{q}$ 是波沿 l_1,l_2,l_3 所确定的方向传播的相速度.

将(3－40)式代入(3－36)式，有

$$\begin{cases}(\Gamma_{11}-\rho v^2)A_1+\Gamma_{12}A_2+\Gamma_{13}A_3=0\\ \Gamma_{21}A_1+(\Gamma_{22}-\rho v^2)A_2+\Gamma_{23}A_3=0\\ \Gamma_{31}A_1+\Gamma_{32}A_2+(\Gamma_{33}-\rho v^2)A_3=0\end{cases}\qquad (3-42)$$

式中 $\Gamma_{ik}=\dfrac{1}{2}\sum\limits_{j,l}^{3}l_jl_l(C_{ijkl}+C_{ijlk})$ (3－43)

(3－42)式是一个齐次线性方程组，要振幅 A 的分量不全为零的条件是它们的系数行列式为零，即有解的久期方程为

$$\sum_{k=1}^{3}|\Gamma_{jk}-\delta_{jk}\rho v^2|=0\qquad j=1,2,3\qquad (3-44)$$

(3－44)式是 v^2 的三次方程，它是正定对称方程，有三个实根，由此得到三个速度 v_1,v_2,v_3. 其中最大的速度相应纵波或近似纵波；其它两个相应横波或近似横波. 这三个速度值分别对应三个振幅矢量 $A^{(1)},A^{(2)},A^{(3)}$.

由于方程(3－44)的关系，从(3－42)式只能解得振幅 A(或 A',A'')的三个分量的比值，而不能得到它们的绝对值. 其物理原因是：按照虎克定律，应力和应变成正比，故从方程(3－42)只能算得在晶体中弹性波传播时质点位移在坐标轴上三个分量的比值，也即是振幅的三个分量的比值. 因此我们将 A 写为

$$\boldsymbol{A}=d(a_1\boldsymbol{i}+a_2\boldsymbol{j}+a_3\boldsymbol{k})\qquad (3-45)$$

式中 a_1,a_2,a_3 为振幅矢量 A 的的方向余弦；d 表示 A 的大小，它是一个决定于初始激发条件的常量. 解联立方程(3－42)得

$$\frac{A_2}{A_1}=\frac{\Gamma_{23}(\Gamma_{11}-\rho v^2)-\Gamma_{13}\Gamma_{21}}{\Gamma_{13}(\Gamma_{22}-\rho v^2)-\Gamma_{12}\Gamma_{23}}\qquad (3-46)$$

$$\frac{A_3}{A_2}=\frac{\Gamma_{32}(\Gamma_{11}-\rho v^2)-\Gamma_{12}\Gamma_{31}}{\Gamma_{12}(\Gamma_{33}-\rho v^2)-\Gamma_{13}\Gamma_{32}}\qquad (3-47)$$

并有 $a_1^2+a_2^2+a_3^2=1$ (3－48)

§3.3 能流矢量

得到久期方程(3－44)的解后，就可以计算弹性波的能流矢量 $\boldsymbol{E}$，它被定义为单位时间通过垂直于某一方向的单位表面积的能量流，此能流即为此方向的能流矢量．它可按下式计算：

$$E_i=\sum_{j=1}^{3}\sigma_{ij}\frac{\partial u_j}{\partial t}\qquad i=1,2,3 \tag{3-49}$$

将(3－5)至(3－7)，(3－10)至(3－12)，(3－31)，(3－46)，(3－47)等式代入(3－49)式，得

$$E_i=\frac{1}{2}\sum_{j,k,l}C_{ijkl}\left(\frac{\partial u_k}{\partial x_l}+\frac{\partial u_l}{\partial x_k}\right)\frac{\partial u_j}{\partial t} \tag{3-50}$$

将(3－45)式代入到(3－40)式，立即得到

$$u_j=da_j\exp[iq(l_1x+l_2y+l_3z-vt)] \tag{3-51}$$

再将(3－51)式代入(3－49)式，就有

$$E_i=S_i\exp[iq(l_1x+l_2y+l_3z-vt)],\ i=1,2,3 \tag{3-52}$$

式中
$$S_i=\frac{1}{2}d^2\frac{\omega^2}{v}\sum_{kjl}C_{ijkl}(a_kl_l+a_ll_k)a_j \tag{3-53}$$

将(3－52)式在一个周期内取平均，得

$$E_i=\frac{1}{2}d^2\frac{\omega^2}{v}\sum_{kjl}C_{ijkl}(a_kl_l+a_ll_k)a_j \tag{3-54}$$

上式是对于一种振动模式所得到的能流在第 i 个轴上的分量，$i=1,2,3$. 今有三种振动模式(两个横波，一个纵波)，其传播速度分别为 v_1,v_2,v_3，对应的质点位移振幅为 $\mathbf{A}^{(1)},\mathbf{A}^{(2)},\mathbf{A}^{(3)}$，如以 a_i,b_i,c_i 分别表示此三个矢量的方向余弦，即有

$$\begin{cases}\mathbf{A}^{(1)}=d_1(a_1\boldsymbol{i}+a_2\boldsymbol{j}+a_3\boldsymbol{k})\\ \mathbf{A}^{(2)}=d_2(b_1\boldsymbol{i}+b_2\boldsymbol{j}+b_3\boldsymbol{k})\\ \mathbf{A}^{(3)}=d_3(c_1\boldsymbol{i}+c_2\boldsymbol{j}+c_3\boldsymbol{k})\end{cases} \tag{3-55}$$

则相应于三种振动模式的能流为：

$$
\begin{cases}
E_i^{(1)}=\dfrac{1}{2}d_1^2\dfrac{\omega_1^2}{v_1}\sum\limits_{kjl}C_{ijkl}(a_kl_l+a_ll_k)a_j \\
E_i^{(2)}=\dfrac{1}{2}d_2^2\dfrac{\omega_2^2}{v_2}\sum\limits_{kjl}C_{ijkl}(b_kl_l+b_ll_k)b_j \\
E_i^{(3)}=\dfrac{1}{2}d_3^2\dfrac{\omega_3^2}{v_3}\sum\limits_{kjl}C_{ijkl}(c_kl_l+c_ll_k)c_j
\end{cases}
\quad (3-56)
$$

$$(i=1,2,3)$$

程序 3-1　固体中弹性波的相速、粒子运动方向和能流方向的计算

一、程序名:ELWAVE

二、功能

输入固体的弹性常数和密度,计算此各向异性连续弹性介质中三种模式(一个纵波和两个横波)的波沿所给方向传播的相速度的大小、粒子位移的方向以及能流的方向.

三、原理

1. 输入固体密度 ρ,弹性常数 $C_{mn}(m,n=1,2,\cdots\cdots6)$和波的传播方向的极角 θ 和 ϕ 的上、下限(θ_U,θ_L 和 ϕ_U,ϕ_L)以及将此 θ 和 ϕ 区间等分的段数(NT 和 NP). 对于沿所得到的一系列的 θ、ϕ 值所标志的方向传播的弹性波进行计算.

2. 对于每一个传播方向(θ,ϕ),按照(3—41)式计算 q 的方向余弦 l_1,l_2 和 l_3. 按照表 3—1 将力常数矩阵元 C_{mn}表示为力常数张量分量 C_{ijkl}. 再按(3—43)式,计算波动方程(3—42)中的 Γ 矩阵的矩阵元 Γij.

3. 计算(3－44)式$|\Gamma_{il}-\delta_{il}\rho v^2|$的特征值$\rho v^2$和特征矢$A$.

4. 从(3－44)式可以算得v的三个解，它们对应于三种波的传播模式. 对于每一个速度v，按(3－46)和(3－47)式计算其位移矢量A的振幅的各分量A_1，A_2和A_3，从而计算A的极角θ_A和ψ_A. 再按(3－41)式计算相应的A的方向余弦.

5. 对于每一种波的传播模式(具有相应的速度v)，按(3－54)式计算能流矢量E的三个分量，从而算得E的极角θ_E和ψ_E. 同样，按(3－41)计算相应的E的方向余弦.

四、流程图 3－1

五、变量说明

* 为输入变量；＋为输出变量.

INFMAT*：文字信息. 字符型变量.

C(N,M)*：N，M＝1，2，…6. 以二阶矩阵形式表示的弹性常数. 单位：GNm^{-2}.

NOT(I,J)：I，J＝1，2，3. 力常数的张量表示与矩阵表示两者的脚标变换矩阵.

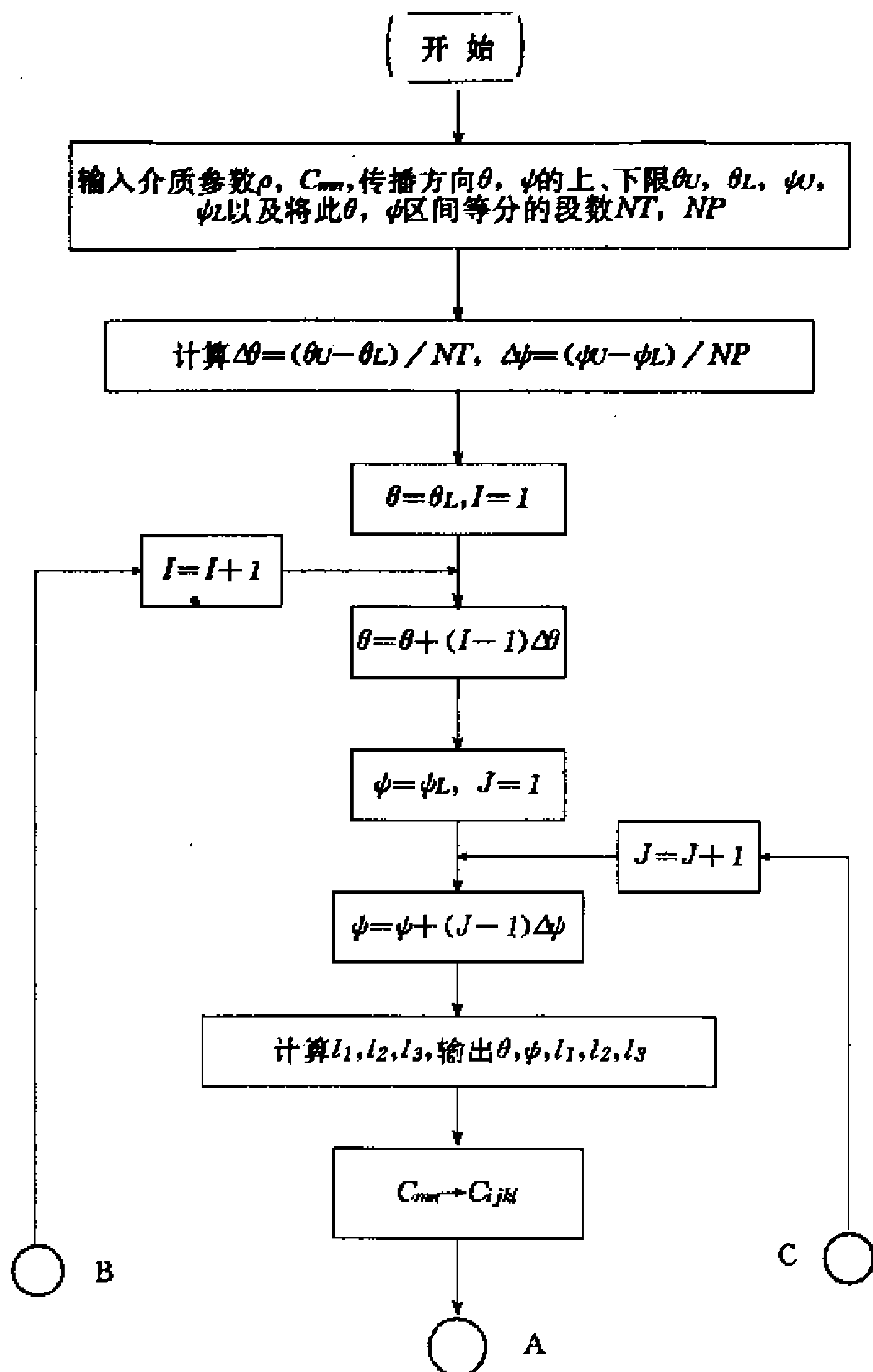
RHO*：固体的密度. 单位：kgm^{-3}.

THETA+，PSAI+：弹性波传播方向的极角θ和ψ. θ为与z轴的夹角，ψ为其在xy平面上的投影与x轴的夹角. 单位：度(下同).

LPR(I)+：I＝1，2，3. 波的传播方向θ、ψ相应的方向余弦l_1、l_2和l_3.

TU*，TL*，NT*：θ的上、下限θ_U，θ_L和此θ区间被等分的段数NT.

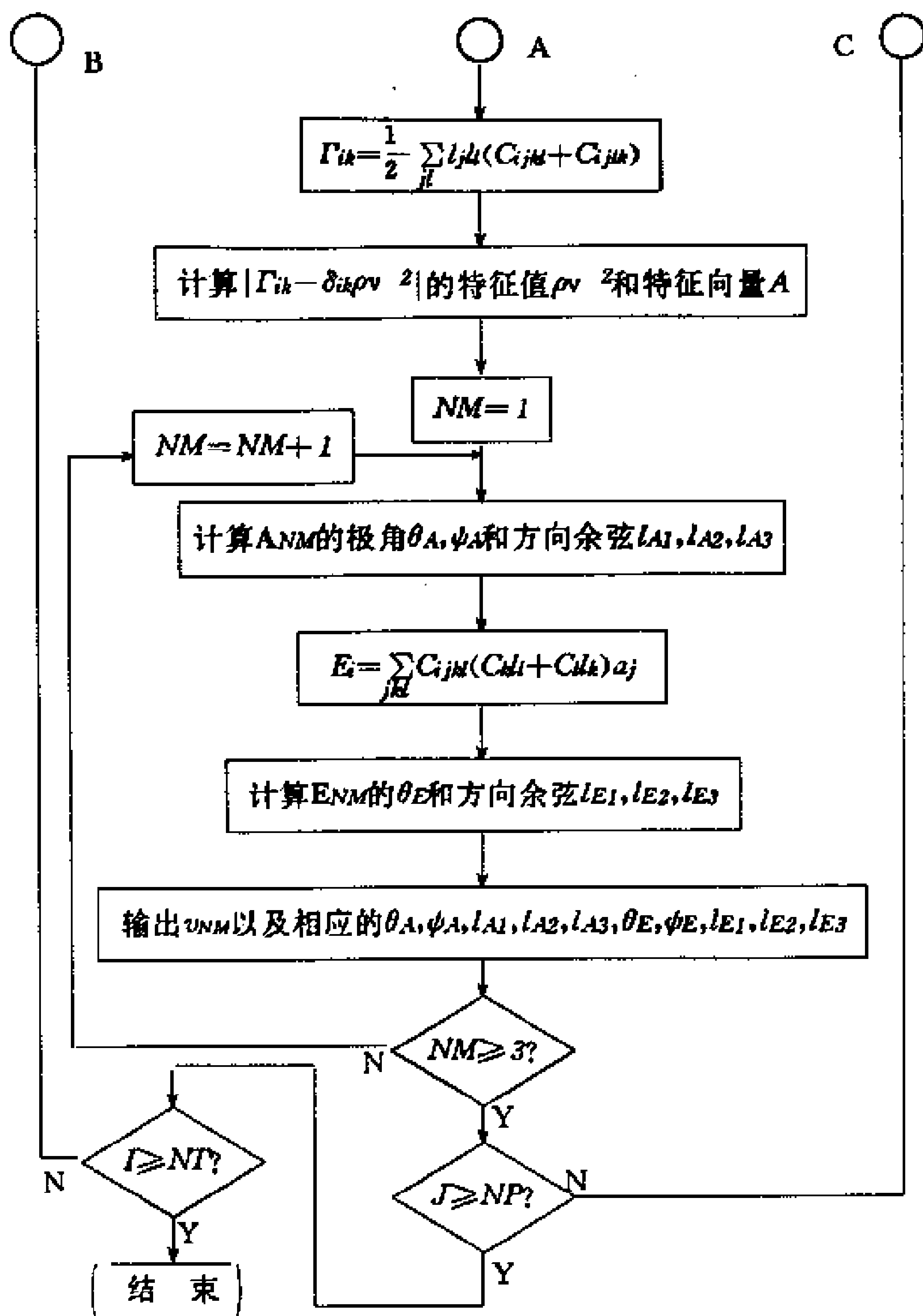
PU*，PL*，NP*：ψ的上、下限ψ_U、ψ_L和此ψ区间被等分的段数NP.



流程图3－1(a)

DT：θ 的步长 $\Delta\theta$.

DP：ψ 的步长 $\Delta\psi$.



流程图3—1(b)

GAMMA(I,K):I,K=1,2,3. Γ 矩阵的矩阵元 Γ_{ik}.

NM:模的编号. NM=1 和 2 为近于横波的模;NM=3 为近于纵波的模.

V^+(NM)：弹性波传播的相速．单位：km/s.

A(I,NM)：粒子的位移矢量 A. $I=1,2,3$ 分别相应于 x,y,z 三个方向的分量．

E(I,NM)：能流矢量 E. $I=1,2,3$ 分别相应于 x,y,z 三个方向的分量．

THETAE$^+$，PSAIAE$^+$：为粒子位移矢量的极角坐标 θ_A,ψ_B 或为能流矢量的极角坐标 θ_E,ψ_E.

LAE(I)$^+$：I＝1,2,3，相应于 θ_A,ψ_A(或 θ_E,ψ_E)的三个方向余弦 l_{A1}，l_{A2},l_{A3}(或 l_{E1},l_{E2},l_{E3}).

JW：写语句的控制参量．JW＝1 相应于粒子位移；JW＝2 相应于能流．

六、子程序说明

1. MATEIG(N,H,EV)

输入一个 N 行、N 列的实对称矩阵 H(I,J)，用雅可比方法计算其特征值 EA(I)及相应的特征向量 EV(I,J)，输出时将 EA(I)赋予 H(I,I). 有关矩阵特征值的雅可比计算方法详见附录 I.

2. EIGRAR(H,EA,W,EV,N)

此子程序首先调用子程序 MATEIG，用以计算 N 行、N 列的实对称矩阵 H(I,J)的特征值 EA(I)和特征向量 EV(I,J). 然后将特征值按由小到大的顺序排列，并将特征向量作相应的重排．哑元 W(I)是工作矩阵．

3. VELOCIT(RHO,THETA,PSAI,C,V,LPR,A)

计算弹性波传播的三种模的相速度 v_1,v_2,v_3.

4. DIRECT(AE,NM,JW,EPS)

计算粒子的位移矢量 *A*(当 $AE=A$ 时)或能流矢量 *E*(当 $AE=E$ 时)的方向余弦 l_1,l_2,l_3 和相应的极角坐标 θ、ψ.

七、计算实例

表 3－2 列出了一些晶体的弹性常数、密度以及晶体所属点群，据此制成相应的输入数据文件就可计算在这些晶体中传播的弹性波的粒子位移速度和方向以及能流方向．弹性波的传播方向可任选．例如，对于 $CaMoO_4$ 晶体，具有 C_{4h}的点群对称性，属于四方晶系．按 § 1.1 的坐标选取方式，选取 x,y,z 三个坐标轴分别平行于晶胞的三个基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$. 如欲研究在 xy 平面内不同方向传播的弹性波的特性时，可取如下值：$\theta_L=90°$，$\theta_U=95°$，$NT=2$；$\psi_L=0$，$\psi_U=90°$，$NP=18$.

表 3－2　一些晶体所属的点群、弹性常数和密度（弹性常数矩阵元的单位为 GNm^{-2}，密度单位为 kgm^{-3}. 表中未列出的 C_{ij}值为 0）

材料	$CaWO_4$	$CaMoO_4$	$SrMoO_4$	MgF_2	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	$NaBrO_3$	Cu
点群	C_{4h}	C_{4h}	C_{4h}	D_{4h}	C_{2h}	T	O_h
C_{11}	143.87	143.92	115.46	124.0	78.6	55.60	169.0
C_{12}	63.501	68.61	59.85	73.0	41.0	16.76	122.0
C_{13}	56.170	48.43	44.36	54.0	26.8	16.76	122.0
C_{14}							
C_{15}					−7.0		
C_{16}	16.355	12.72	12.09				
C_{22}	143.87	143.92	115.46	124.0	62.7	55.60	169.0
C_{23}	56.170	48.43	44.36	54.0		16.76	122.0
C_{24}					24.2		
C_{25}					3.1		
C_{26}	−16.355	−12.72	−12.09				
C_{33}	130.18	125.86	104.19	177.0	72.6	55.60	169.0
C_{34}							

材料	$CaWO_4$	$CaMoO_4$	$SrMoO_4$	MgF_2	$CaSO_4$ $2H_2O$	$NaBrO_3$	Cu
C_{35}					−17.4		
C_{36}							
C_{44}	33.609	36.91	34.99	55.4	9.10	15.08	75.5
C_{45}							
C_{46}					−1.6		
C_{55}	33.609	36.91	34.99	55.4	26.4	15.08	75.5
C_{56}							
C_{66}	45.073	46.07	47.55	97.8	10.44	15.08	75.5
密度	6120	4255	4540	3177	2280	3339	8930

本程序运行时，采用预先制备的如 ELWAVE·DAT 的数据文件作输入文件．数据采用自由格式读入．运行所得结果除在屏幕上显示外，还生成一个如 OUT 的输出文件贮存结果备查．

运行指令：ELWAVE　ELWAVE·DAT　OUT

八、输入文件：ELWAVE·DAT（以计算 $CaMoO_4$ 晶体中传播的弹性波为例）．

```
' VELOCITY & DIRECTORS OF WAVE FOR CaMoO4' [INFMAT
143.9200  68.6100  48.4300   .0000   .0000  12.7200
 68.6100 143.9200  48.4300   .0000   .0000-12.7200
 48.4300  48.4300 125.8600   .0000   .0000    .0000
   .0000    .0000    .000039.9100   .0000    .0000
   .0000    .0000    .0000   .000039.9100    .0000
 12.7200-12.7200    .0000   .0000   .0000   46.070  [C(I,J)
4.255                            [RHO
90.00   95.00   2                [TL,TU,NT
  .00   90.00   18               [PL,PU,NP
```

九、源程序:ELWAVE · FOR

```
                    PROGRAM ELWAVE
      REAL * 8 A(3,3),GAMMA(3,3),E(3,3),V(3),
     /        SUM1,SUM3,SUM
      REAL LPR(3)
      DIMENSION C(6,6),NOT(3,3)
      CHARACTER * 80 INFMAT
      DATA NOT(1,1),NOT(1,2),NOT(1,3),NOT(2,1)
     /    ,NOT(2,2),NOT(2,3),NOT(3,1),NOT(3,2)
     /    ,NOT(3,3)/1,6,5,6,2,4,5,4,3/
      OPEN(5,FILE=' ',STATUS='OLD')
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      READ(5, * ) INFMAT
      WRITE( * , * ) INFMAT
      WRITE(6, * ) INFMAT
      WRITE( * ,10)
      WRITE(6,10)
10    FORMAT(20X,'* * * *   INPUT DATA   * * * *'/)
      WRITE( * ,20)
      WRITE(6,20)
20    FORMAT(' ELASTIC CONSTANTS GNm * * (-2):'/)
      WRITE( * ,30)
      WRITE(6,30)
30    FORMAT(1X,'I',6X,'Ci1',6X,'Ci2',7X,
     /    'Ci3',7X,'Ci4',7X,'Ci5',7X,'Ci6')
      DO 40 I=1,6
      READ(5, * ) (C(I,J),J=1,6)
      WRITE( * ,50) I,(C(I,J),J=1,6)
      WRITE(6,50) I,(C(I,J),J=1,6)
40    CONTINUE
50    FORMAT(1X,I1,1X,6F10.4)
      READ(5, * ) RHO
      WRITE( * ,60) RHO
      WRITE(6,60) RHO
60    FORMAT(/' DENSITY =',F9.3,' * 1000 kgm * * (-3)')
      READ(5, * ) TL,TU,NT
```

```
      WRITE( * ,70) TL,TU,NT
      WRITE(6,70) TL,TU,NT
70    FORMAT(1X,'THE RANGE OF THETA IS FROM ',
     / F6.2,' TO ',F6.2,' WITH ',I2,' STEPS.')
      READ(5, * ) PL,PU,NP
      WRITE( * ,80) PL,PU,NP
      WRITE(6,80) PL,PU,NP
80    FORMAT(1X,'THE RANGE OF PSAI   IS '
     /,'FROM ',F6.2,' TO ',F6.2,' WITH '
     / ,I2,' STEPS.'/31X,'(IN DEGREE)')
      WRITE( * ,90)
      WRITE(6,90)
90    FORMAT(/20X,'* * * *   OUTPUT DATA   * * * *'/)
      WRITE( * ,110)
      WRITE(6,110)
110   FORMAT(27X,'THETA     PSAI     L1     ',
     / '  L2        L3'/26X,'(DEGREE)  (DEGREE)')
      DT=(TU-TL)/FLOAT(NT)
      DP=(PU-PL)/FLOAT(NP)
      DO 190 I=1,NT+1
      THETA=TL+FLOAT(I-1) * DT
      DO 180 J=1,NP+1
      PSAI=PL+FLOAT(J-1) * DP
      CALL VELOCIT(RHO,THETA,PSAI,C,V,LPR,A)
      WRITE( * ,210)THETA,PSAI,LPR(1),LPR(2),LPR(3)
      WRITE(6,210)THETA,PSAI,LPR(1),LPR(2),LPR(3)
      DO 160 NM=1,3
      DO 150 IT=1,3
      SUM=0.0
      DO 140 JT=1,3
      DO 130 KT=1,3
      DO 120 LT=1,3
      M=NOT(IT,JT)
      N=NOT(KT,LT)
      SUM1=LPR(LT) * A(KT,NM)+LPR(KT) * A(LT,NM)
      SUM3=C(M,N) * A(JT,NM)
      SUM=SUM+SUM1 * SUM3
120   CONTINUE
```

```
130   CONTINUE
140   CONTINUE
      E(IT,NM)=SUM
150   CONTINUE
160   CONTINUE
      DO 170 NM=1,3
      WRITE( * ,220) NM
      WRITE(6,220) NM
      CALL DIRECT(A,NM,1,1E-4)
      CALL DIRECT(E,NM,2,1E-4)
      WRITE( * ,230) V(NM)
      WRITE(6,230) V(NM)
170   CONTINUE
180   CONTINUE
190   CONTINUE
      WRITE( * ,200)
200   FORMAT(' NOTE: MODE 1 AND 2 ARE ALMOST'
     / ,'   TRANSVESE WAVES;'/7X,'MODE 3 IS'
     / ,' ALMOST LONGITUDINAL WAVE. ')
210   FORMAT(/' PROPAGATION DIRECTION ',5F9.4)
220   FORMAT(2X,'MODE ',I1,':')
230   FORMAT(3X,'VELOCITY =',F5.3,' km/s')
      STOP
      END
        SUBROUTINE VELOCIT(RHO,THETA,PSAI,
     /                          C,V,LPR,A)
      REAL * 8 D(3),GAMMA(3,3),A(3,3),W(3),V(3),SUMS
      REAL LPR(3)
      DIMENSION NOT(3,3), C(6,6)
      DATA NOT(1,1),NOT(1,2),NOT(1,3),NOT(2,1)
     /   ,NOT(2,2),NOT(2,3),NOT(3,1),NOT(3,2)
     /   ,NOT(3,3)/1,6,5,6,2,4,5,4,3/
      RAD=3.141592654/180.0
      TR=THETA * RAD
      PR=PSAI * RAD
      LPR(1)=SIN(TR) * COS(PR)
      LPR(2)=SIN(TR) * SIN(PR)
      LPR(3)=COS(TR)
```

```
      DO 40 JS=1,3
      DO 30 KS=1,3
      SUMS=0.0
      DO 20 IS=1,3
      DO 10 LS=1,3
      MS=NOT(IS,JS)
      NS=NOT(KS,LS)
      SUMS=SUMS+LPR(IS) * LPR(LS) * C(MS,NS)
10    CONTINUE
20    CONTINUE
      GAMMA(JS,KS)=SUMS
      IF(JS. NE. KS) GAMMA(KS,JS)=GAMMA(JS,KS)
30    CONTINUE
40    CONTINUE
      CALL EIGRAR(GAMMA,D,W,A,3)
      DO 50 NM=1,3
50    V(NM)=DSQRT(D(NM)/RHO)
      RETURN
      END
        SUBROUTINE EIGRAR(H,EA,W,EV,N)
      REAL * 8 H(N,N),EV(N,N),EA(N),W(N)
      CALL MATEIG(N,H,EV)
      DO 10 I=1,N
      EA(I)=H(I,I)
10    CONTINUE
      DO 40 JJ=1,N-1
      DO 30 KK=JJ+1,N
      IF((EA(JJ)-EA(KK)). LE. 0.0) GO TO 30
      W(JJ)=EA(JJ)
      EA(JJ)=EA(KK)
      EA(KK)=W(JJ)
      DO 20 LN=1,N
      W(LN)=EV(LN,JJ)
      EV(LN,JJ)=EV(LN,KK)
      EV(LN,KK)=W(LN)
20    CONTINUE
30    CONTINUE
40    CONTINUE
```

```
      RETURN
      END
        SUBROUTINE MATEIG(N,H,EV)
      REAL * 8 H(N,N),EV(N,N),ANORM,STC,CONSTF
      REAL * 8 UA,VA,WA,SNN,SNN2,CSN,CSN2,B,C,APP,AQQ
      EPS=0.1D-5
      CONSTF=FLOAT(N)
      IN=0
      DO 30 J=1,N
      DO 20 I=1,N
      IF ((I-J).EQ.0) GO TO 10
      EV(I,J)=0.0
      GO TO 20
10    EV(I,J)=1.0
20    CONTINUE
30    CONTINUE
      ANORM=0.0
      DO 50 J=1,N
      DO 40 I=1,N
      IF((J-I).EQ.0) GO TO 40
      ANORM=ANORM+H(I,J) * H(I,J)
40    CONTINUE
50    CONTINUE
      ANORM=DSQRT(ANORM)
      FNORM=ANORM * EPS
60    ANORM=ANORM/CONSTF
70    DO 110 IQ=2,N
      DO 110 IP=1,IQ-1
      IF((DABS(H(IP,IQ))-ANORM).LE.0.0)GOTO 110
      IN=1
      UA=-H(IP,IQ)
      VA=(H(IP,IP)-H(IQ,IQ))/2.0
      WA=UA/(DSQRT(UA * UA+VA * VA))
      IF (VA.LE.0.0) WA=-WA
      SNN=WA/(DSQRT(2.0 * (1.0+DSQRT(1.0-WA * WA))))
      SNN2=SNN * SNN
      CSN=DSQRT(1.0-SNN2)
      DO 90 I=1,N
```

```
      IF ((I-IP).EQ.0) GO TO 80
      IF ((I-IQ).EQ.0) GO TO 80
      B=H(I,IP) * CSN-H(I,IQ) * SNN
      H(I,IQ)=H(I,IP) * SNN+H(I,IQ) * CSN
      H(I,IP)=B
80    CONTINUE
      C=EV(I,IP) * CSN-EV(I,IQ) * SNN
      EV(I,IQ)=EV(I,IQ) * CSN+EV(I,IP) * SNN
      EV(I,IP)=C
90    CONTINUE
      CSN2=CSN * CSN
      STC=SNN * CSN
      APP=H(IP,IP) * CSN2+H(IQ,IQ) * SNN2
     /     -2.0 * H(IP,IQ) * STC
      AQQ=H(IP,IP) * SNN2+H(IQ,IQ) * CSN2
     /     +2.0 * H(IP,IQ) * STC
      H(IP,IQ)=(H(IP,IP)-H(IQ,IQ)) * STC
     /              +H(IP,IQ) * (CSN2-SNN2)
      H(IQ,IP)=H(IP,IQ)
      H(IP,IP)=APP
      H(IQ,IQ)=AQQ
      DO 100 I=1,N
      H(IP,I)=H(I,IP)
100   H(IQ,I)=H(I,IQ)
110   CONTINUE
      IF((IN-1).NE.0) GO TO 120
      IN=0
      GO TO 70
120   IF((ANORM-FNORM).GT.0.0) GO TO 60
      RETURN
      END
        SUBROUTINE DIRECT(AE,NM,JW,EPS)
      REAL * 8 AE(3,3),S,THETAE,PSAIAE,PI,RAD,LAE(3)
      PI=3.141592654
      RAD=PI/180.D0
      S=0.0
      DO 10 I=1,3
10    IF(DABS(AE(I,NM)).GT.S) S=DABS(AE(I,NM))
```

```
      DO 20 I=1,3
20    LAE(I)=AE(I,NM)/S
      S=0.0
      DO 30 I=1,3
30    S=S+LAE(I)*LAE(I)
      S=DSQRT(S)
      DO 40 I=1,3
40    LAE(I)=LAE(I)/S
      IF(DABS(LAE(3)).GT.EPS) GO TO 50
      THETAE=PI/2.0
      GO TO 70
50    IF(DABS(LAE(3)).LT.(1.0-EPS)) GO TO 60
      THETAE=0.0
      PSAIAE=0.0
      GO TO 150
60    THETAE=DATAN(DSQRT(1.0-LAE(3)**2)/LAE(3))
      IF(THETAE.GT.0.0) GO TO 70
      THETAE=PI+THETAE
70    PSAIAE=0.0
      IF(LAE(1)) 130,80,90
80    IF(LAE(2)) 100,150,110
90    IF(LAE(2)) 120,140,140
100   PSAIAE=PI
110   PSAIAE=PSAIAE+PI/2.0
      GO TO 150
120   PSAIAE=PI
130   PSAIAE=PSAIAE+PI
140   PSAIAE=PSAIAE+DATAN(LAE(2)/LAE(1))
150   CONTINUE
      THETAE=THETAE/RAD
      PSAIAE=PSAIAE/RAD
      IF(JW-1)160,160,170
160   WRITE(*,180)THETAE,PSAIAE,LAE(1),LAE(2),LAE(3)
      WRITE(6,180)THETAE,PSAIAE,LAE(1),LAE(2),LAE(3)
      GO TO 200
170   WRITE(*,190)THETAE,PSAIAE,LAE(1),LAE(2),LAE(3)
      WRITE(6,190)THETAE,PSAIAE,LAE(1),LAE(2),LAE(3)
180   FORMAT(3X,'PARTICLE DISPLACEMENT',5F9.4)
```

```
190    FORMAT(3X,'ENERGY FLOW',10X,5F9.4)
200    CONTINUE
       RETURN
       END
```

参 考 文 献

[1]冯元桢著,李松年,马和中译,连续介质力学导论,第三、六章,科学出版社,1984.

[2]I. S. Sokolnikoff,Mathematical Theory of Elasticity,2nd ed.,New York:McGraw-Hill,1956.

[3]B. W. James, Elastic Waves in Crystalline Solids, in Physics Programs,Edited by A. D. Boardman,John Wiley & Sons Ltd.,1980.

[4]H. F. Pollard, Sound Wares in Solids, Pion, London, 1977.

第四章　晶格振动

晶格振动是研究固体宏观性质和微观过程的重要基础. 对晶体的热性、光性、磁性、超导电性、结构相变等一系列物理问题，都有重要作用.

中子散射测量和其它实验观察方法都已证明，与晶格振动相联系的点阵波的能量是量子化的，其能量量子为 $\hbar\omega$. 类比于描述光波的能量量子化而引入光子，人们引入声子的概念. 在研究晶格振动的特性对固体宏观性质的影响时，需要用到声子色散曲线和模式密度. 虽然这是一个应该用量子力学处理的问题，然而用经典力学处理仍可得到足够好的声子色散曲线的计算结果.

要直接测量模式密度是很困难的，因此一般靠计算得到. 当实验给出声子色散曲线后，可以利用计算机数值解法求得振动模式密度.

§4.1　线性原子链

晶格的振动模具有波的形式，称为格波. 我们先讨论一维原子链，因为它的频率—波矢关系可以解析地算得，而且它也能较全面地表现格波的基本特点.

4.1.1　一维单原子链

图 4-1 所示的单原子链可以看作是最简单的晶格，在平衡时相邻原子距离为 a（即原胞线度为 a），每个原胞内含有一个原子，

质量为 m，并设原子只沿链的方向运动. 在某一时刻 t，由于热运动，各原子离开了各自的平衡位置，用…，u_{n-1}，u_n，u_{n+1}…分别表示…第 $n-1$，第 n，第 $n+1$，…个原子偏离平衡位置的位移. 第 n 个原子和第 $n+1$ 个原子间的相对位移为 δ，

$$\delta = u_{n+1} - u_n \tag{4-1}$$

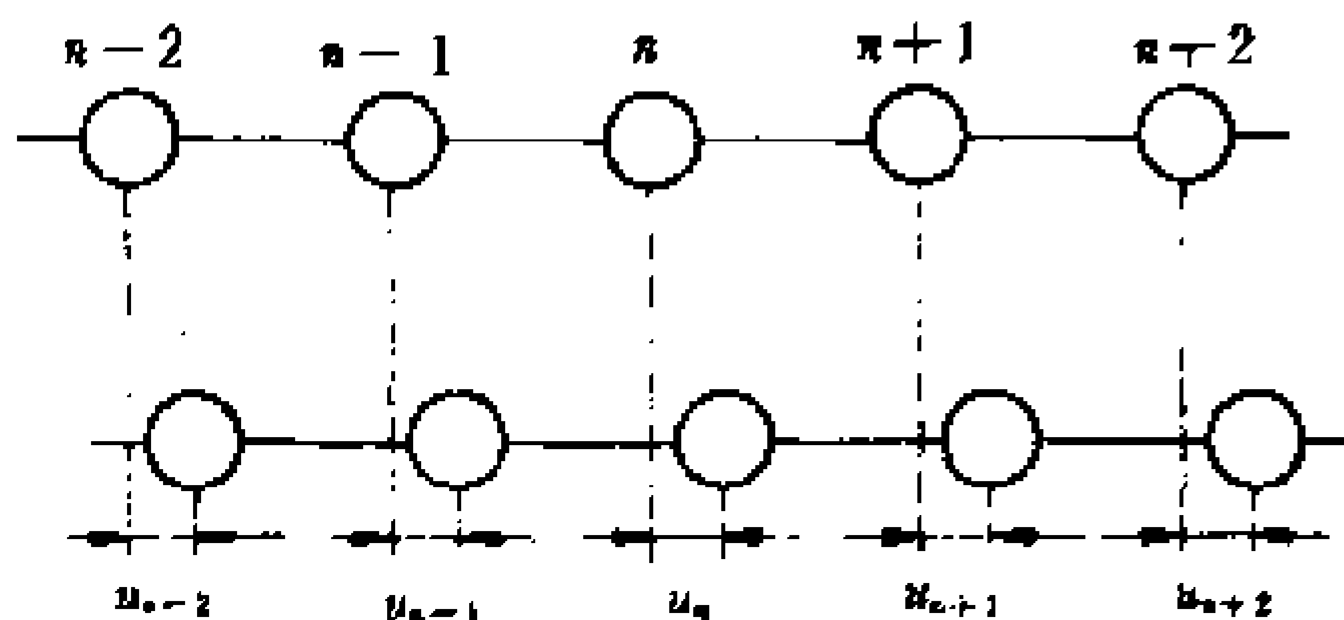


图 4-1　一维原子链的振动

下面先找出由于原子间的相互作用，原子所受到的恢复力与相对位移的关系. 设在平衡位置时，两个原子间的相互作用势能为 $U(a)$，当产生相对位移 δ 后，相互作用势能成为 $U(a+\delta)$. 将 $U(a+\delta)$在原子的平衡位置附近用泰勒级数展开，得到：

$$U(a+\delta) = U(a) + \left(\frac{dU}{dr}\right)_a \delta + \frac{1}{2!}\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_a \delta^2 + \cdots \tag{4-2}$$

式中首项为常数，第二项为零(因为在平衡时势能取极小值). 当 δ 很小，即振动很微弱时，势能展开式中可只保留到 δ^2 项(即取简谐近似)，则恢复力为

$$f = -\frac{dU}{d\delta} = -\left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_a \delta = -\gamma\delta \tag{4-3}$$

式中的 $\gamma = \left(\frac{d^2U}{dr^2}\right)_a$ 称为恢复力常数.

如果只考虑最近邻原子间的相互作用，则第 n 个原子所受到的总作用力为

$$\gamma(u_{n+1} - u_n) - \gamma(u_n - u_{n-1}) = \gamma(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \tag{4-4}$$

所以，第 n 个原子的运动方程可写成

$$m\ddot{u}_n = \gamma(u_{n+1} + u_{n-1} - 2u_n) \tag{4-5}$$

对于每一个原子有一个方程，若原子链有 N 个原子，即取 $n=1,2\cdots N$，则有 N 个方程，所以(4－5)式代表着 N 个方程组成的线性齐次方程组，设试解

$$u_n = Ae^{i(\omega t - qna)} \tag{4-6}$$

这个解具有一般行波的形式，式中 q、ω 和 A 分别是波矢、圆频率和振幅．将其代入(4－5)式，有

$$\begin{aligned} -m\omega^2 &= \gamma[e^{-iqa} + e^{iqa} - 2] \\ &= 2\gamma[\cos qa - 1] \end{aligned} \tag{4-7}$$

$$\omega^2 = \frac{4\gamma}{m}\sin^2\left(\frac{qa}{2}\right) \tag{4-8}$$

(4－8)式与 n 无关，这表明(4－5)式代表的 N 个联立方程可归结为同一个方程．也就是说，只要 ω 与 q 之间满足(4－8)式的关系，(4－6)式就表示了联方立程(4－5)式的解．通常把频率-波矢关系(即 ω-q 关系)称为色散关系．

从表面上看来，(4－8)式中的每一个 q 对应着 $\pm\omega(q)$ 两个频率．但由于 ω 是 q 的偶函数，只需取正根就足够了．因为由 q 和 $-\omega(q)$ 确定的解与由 $-q$ 和 $\omega(q)=\omega(-q)$ 确定的解是同一个解．因此(4－8)式可以写成

$$\omega = 2\sqrt{\frac{\gamma}{m}}\left|\sin\left(\frac{1}{2}qa\right)\right| \tag{4-9}$$

图 4-2 画出了 ω－q 关系的函数曲线．

格波解(4－6)式与连续介质波

$$Ae^{i\left(\omega t - 2\pi\frac{x}{\lambda}\right)} = Ae^{i(\omega t - qx)} \tag{4-10}$$

具有相似的形式，区别只在于连续介质波中 x 表示波传播空间中任意一点，而在(4－6)式中只取格点的位置($x=na$，是一列呈周期性排列的格点)．由此可知，格波解表示所有原子同时做频率为 ω 的振动，不同原子之间有位相差，相邻原子之间的位相差为 qa．

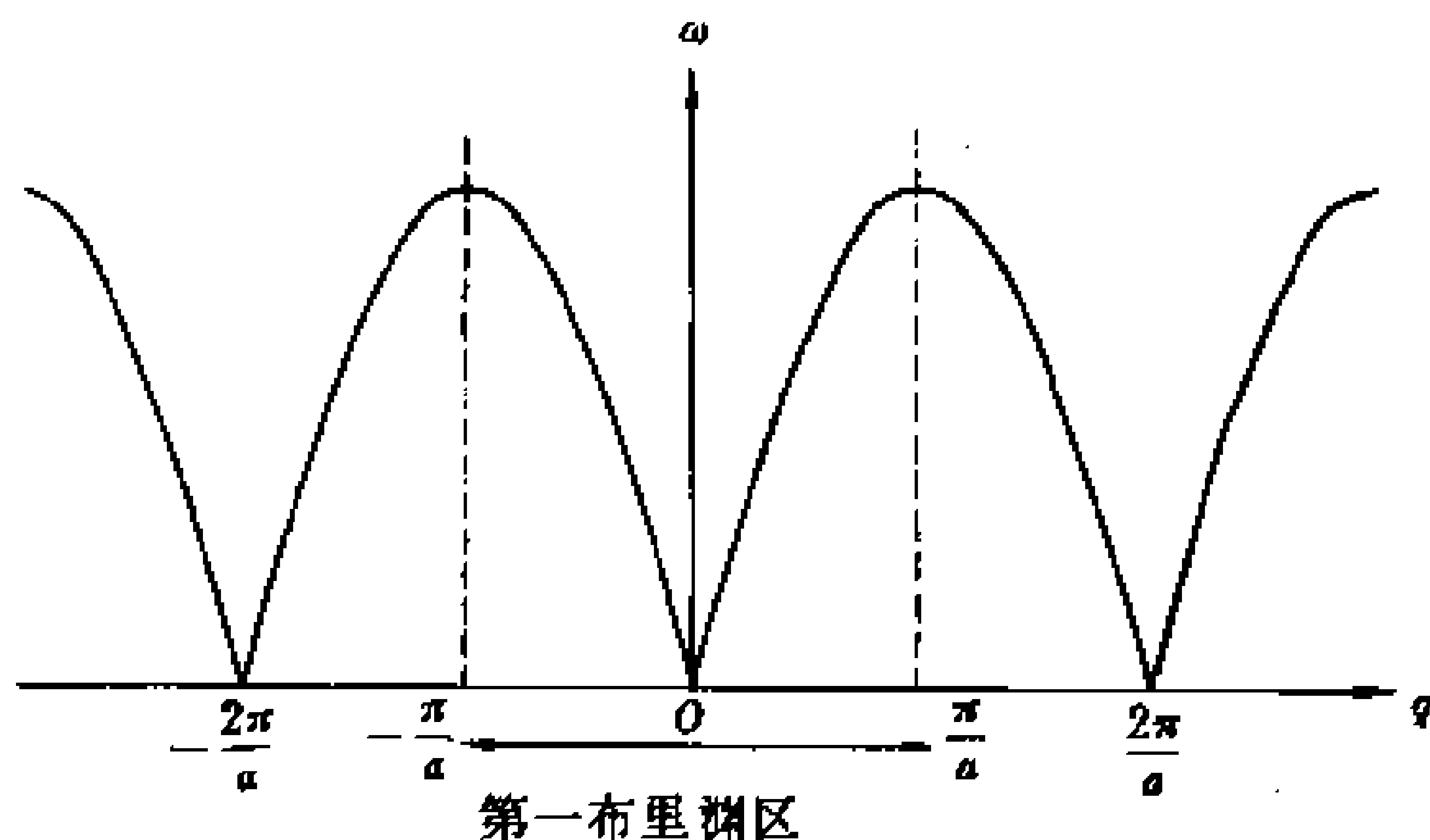


图 4-2 一维布拉菲格子振动的频谱

所以格波与连续介质波波数 q 的涵义不同. 我们注意到，如果在(4－6)式中把 qa 改变 2π 的整数倍，则所有原子的振动状态不发生任何改变，这表明 qa 的取值可以限制在下述范围内：

$$-\pi < qa \leqslant \pi \qquad (4-11)$$

或

$$-\frac{\pi}{a} < q \leqslant \frac{\pi}{a} \qquad (4-12)$$

在这个范围以外的 q 值，不提供其它不同的波. q 的这个取值范围，称为第一布里渊区. 而对于连续介质波，q 取值是连续的.

以上关于晶格振动的讨论，仅只考虑最近邻力的情形. 但很容易推广到考虑所有的近邻力的情况. 现在考察作用在某一原子(譬如说，处于原点上的原子)上的作用力. 当第 n 个原子偏离平衡位置的位移为 u_n 时，所产生的作用在此位于原点的原子上作用力为

$$f = \gamma_n(u_n - u_0) \qquad (4-13)$$

式中 γ_n 为原子间作用力常数. 计及所有原子对处于原点上该原子的作用力，就是将(4－13)式对所有原子求和，由此得到处于坐标原点上原子的运动方程为

$$m\ddot{u}_0 = \sum_{n\neq 0}\gamma_n(u_n - u_0) \qquad (4-14)$$

设试解 $$u_n = Ae^{(i(\omega)t - qna)} \qquad (4-15)$$

将其代入(4—14)式，化简后得

$$m\omega^2 = \sum_{n\neq 0} 2\gamma_n(1 - \cos qna) \qquad (4-16)$$

如只考虑最近邻和次近邻原子的相互作用，则只有 γ_1 和 γ_2 不等于 0，而 $\gamma_3 = \gamma_4 = \cdots = 0$.（4—16)式成为

$$\omega^2 = \frac{2}{m}[\gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_1\cos(qa) - \gamma_2\cos(2qa)] \qquad (4-17)$$

图 4-3 画出了 $\gamma_1 = \gamma_2$ 的情形.

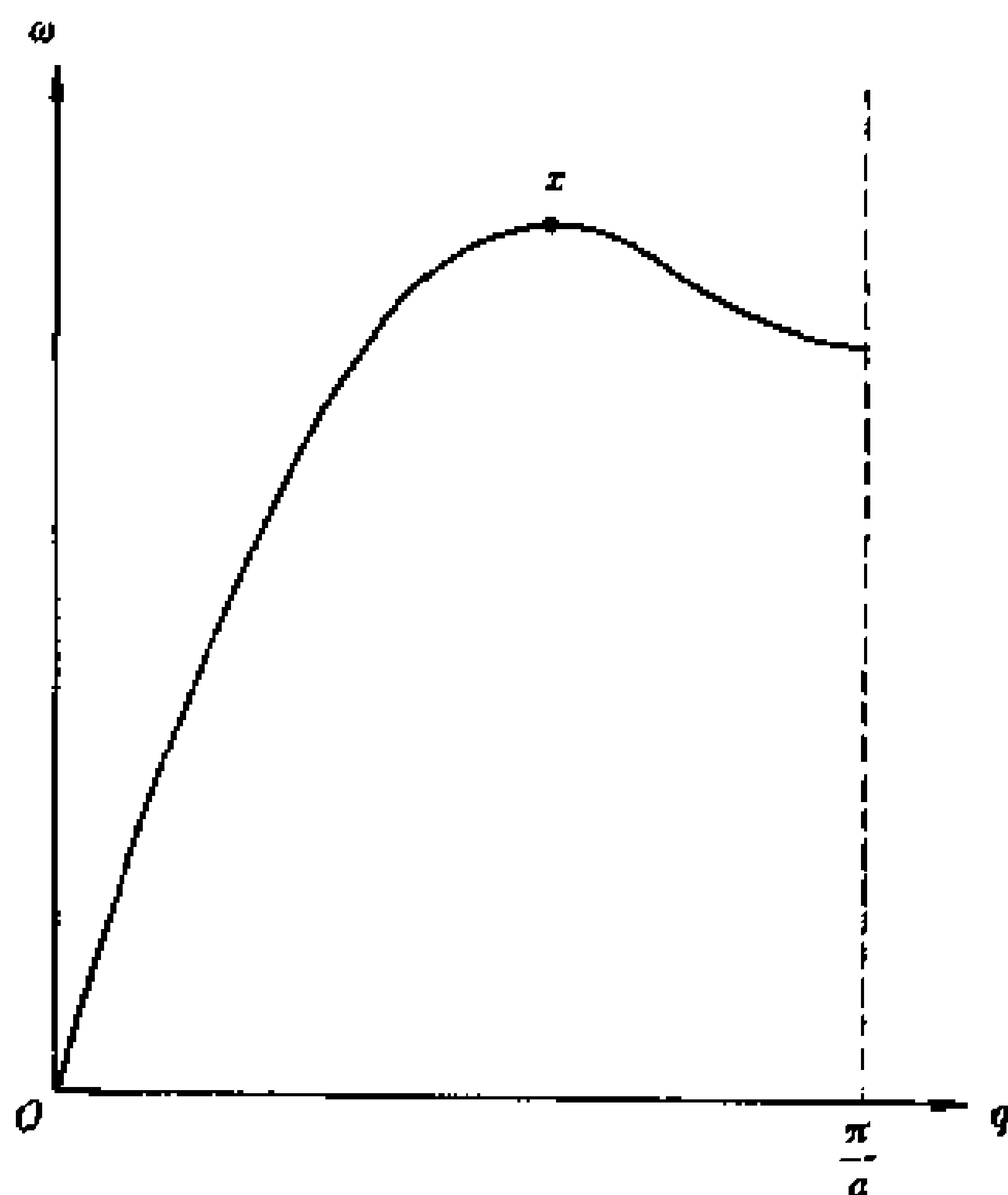


图 4-3　在最近邻和次近邻相互作用具有相等的力常数情况下，单原子链的色散曲线

4.1.2　一维双原子链

一维双原子链可以看做是最简单的复式格子，每个原胞含两

个不同的原子 P 和 Q，如图 4-4 所示．相邻同种原子间的距离为 $2a$（$2a$ 是这复式格子的晶格常数）．P 和 Q 原子的质量分别用 m 和 M 表示．设原子沿链的方向运动，偏离格点的位移用…，u_{2n}，u_{2n+1}，…表示；进一步假设只有最近邻原子间存在相互作用，并设相互作用能可取简谐近似，类比一维单原子链的情况，可以得到原子的运动方程：

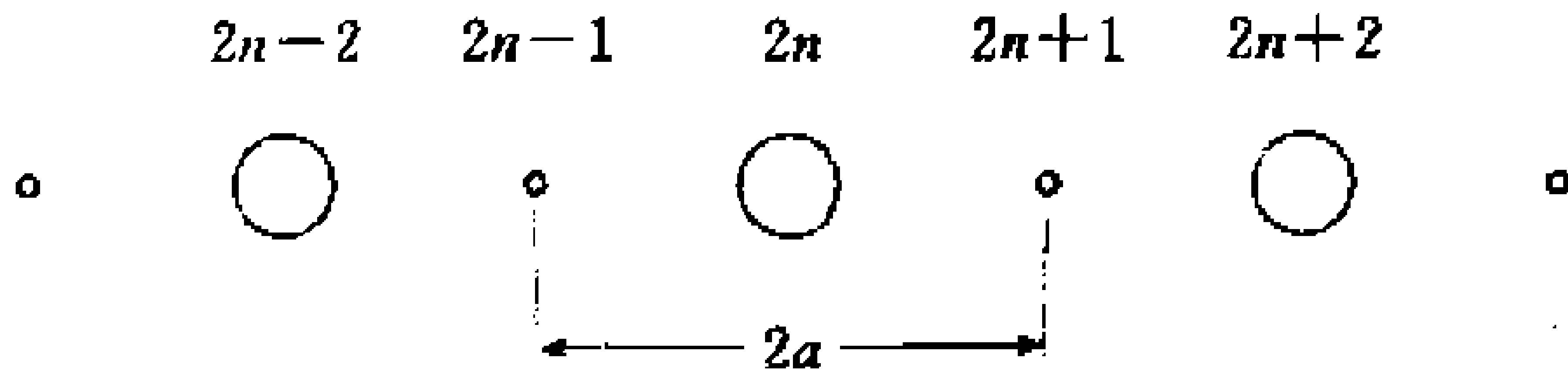


图 4-4　一维复式格子

$$\begin{aligned} &P\text{ 原子}:m\ddot{u}_{2n}=\gamma(u_{2n-1}+u_{2n-1}-2u_{2n}) \\ &Q\text{ 原子}:m\ddot{u}_{2n+1}=\gamma(u_{2n+2}+u_{2n}-2u_{2n+1}) \end{aligned} \tag{4-18}$$

这是两个典型的运动方程．当原子链包含 N 个原胞（即有 N 个 P 原子和 N 个 Q 原子时），它实际代表 $2N$ 个方程组成的联立方程组，有如下形式的格波解：

$$\begin{aligned} &u_{2n}=Ae^{i[\omega t-q(2na)]} \\ &u_{2n+1}=Be^{i[\omega t-q(2n+1)a]} \end{aligned} \tag{4-19}$$

A 和 B 分别是这两种不同原子振动的振幅．

把解（4－19）式代入运动方程（4－18），得

$$\begin{aligned} &-m\omega^2A=\gamma(e^{iqa}+e^{-iqa})B-2\gamma A \\ &-M\omega^2N=\gamma(e^{iqa}+e^{-iqa})A-2\gamma B \end{aligned} \tag{4-20}$$

此两式皆与 n 无关，这表明（4－18）式代表的 $2N$ 个方程通过格波形式的解（4－19）就简化为一对方程．（4－20）式可以看作是以振幅 A、B 为变量的线性齐次方程组，它有解的条件是 A、B 的系数行列式为 0，即

$$\begin{vmatrix} m\omega^2-2\gamma & 2\gamma\cos qa \\ 2\gamma\cos qa & M\omega^2-2\gamma \end{vmatrix}=0 \tag{4-21}$$

由此解得

$$\omega^2 = \gamma\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \pm \gamma\left[\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right)^2 - \frac{4\sin^2 qa}{mM}\right]^{1/2} \tag{4-22}$$

改写上式为

$$\omega^2 = \frac{1}{2}\omega_0^2[1 \pm (1 - c\sin^2 qa)^{1/2}] \tag{4-23}$$

$$\omega_0^2 = 2\gamma\left(\frac{1}{m} + \frac{1}{M}\right) \tag{4-24}$$

$$c = \frac{4mM}{(m+M)^2} = \frac{4\rho}{(1+\rho)^2} \quad \left(\rho = \frac{m}{M}\right) \tag{4-25}$$

通常称c为耦合系数、表示(4—23)式的色散曲线示于图4-5.

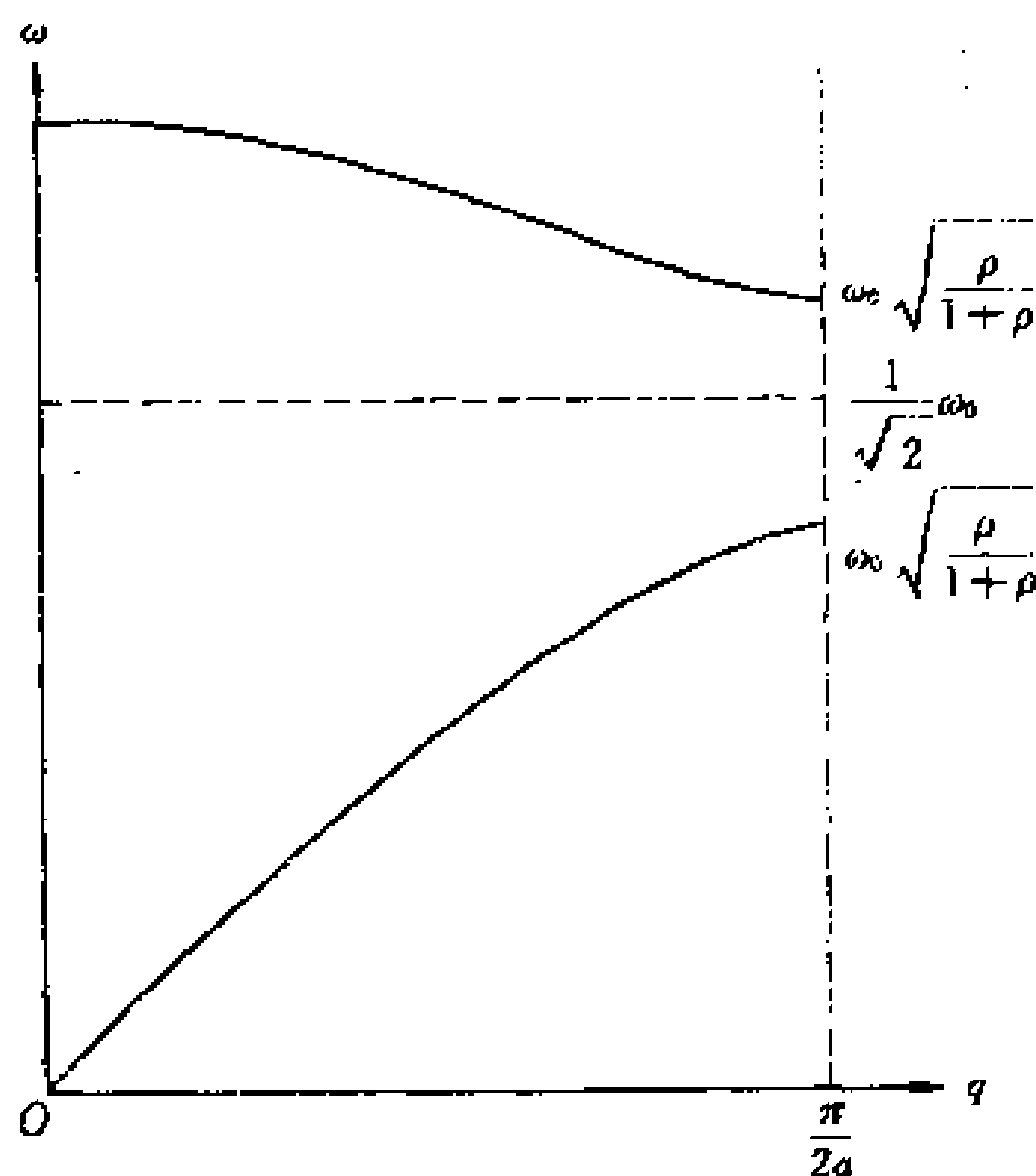


图 4-5　一维双原子复式格子的振动频谱

上面频率较高的一支称为光频支；下面频率较低的一支称为声频支. 两支间的最小距离 $\left[\omega_0\sqrt{\frac{1}{1+\rho}}-\omega_0\sqrt{\frac{\rho}{1+\rho}}\right]$ 称为频隙.

比较(4—23)和(4—17)式可知，当 $m\to M$ 时，上述双原子链问题将过滤到单原子链情形. 初看起来，两者的色散曲线(图 4—5 和图 4—2)似乎差别很大，但如注意到双原子链的晶格常数为 $2a$，第一布区只有单原子链的一半，则这差异就可解释. 在 $m=M$ 的极限情况，图 4-6 中上部虚线分别是由 $\frac{\pi}{2a}<q\leqslant\frac{\pi}{a}$ 和 $-\frac{\pi}{a}<q\leqslant-\frac{\pi}{2a}$ 的布区“折叠过来”的。

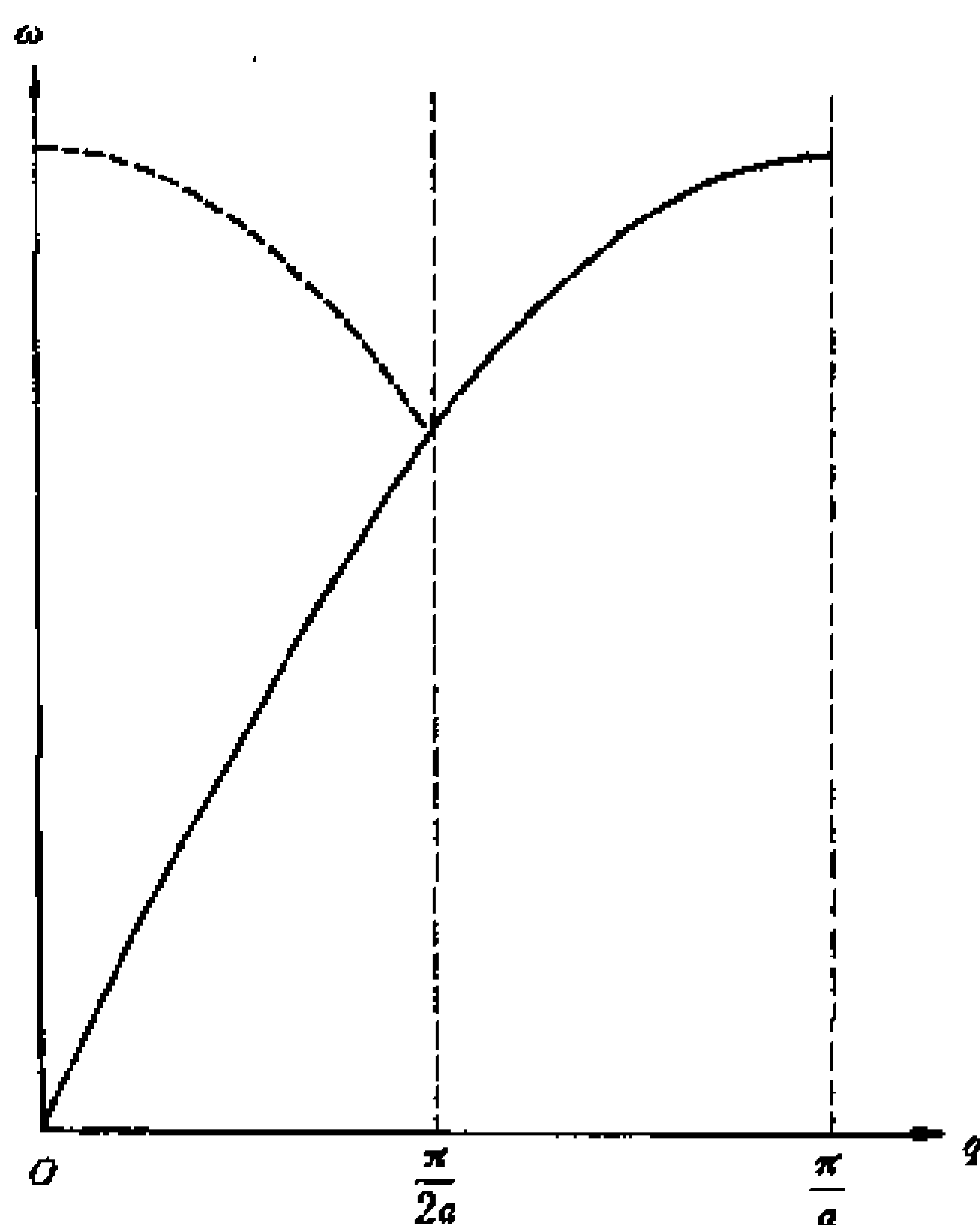


图 4-6　在 $m=M$ 的极限情况，$\frac{\pi}{2a}<q\leqslant\frac{\pi}{a}$ 的布区人为“折叠过来”的示意图

§4.2 三维晶格振动

上一节讨论了一维晶格振动，本节将讨论三维晶格振动，且仍然从简单格子开始.

4.2.1 三维简单格子

设原胞基矢为 $\boldsymbol{a}_1,\boldsymbol{a}_2,\boldsymbol{a}_3$，沿基矢方向各有 N_1,N_2,N_3 个原胞，因此整个晶体共有 $N=N_1\cdot N_2\cdot N_3$ 个原胞. 因为是简单格子，每个原胞中只有一个原子，质量为 m.

令 $u_{l,\alpha}$表示第 l 个原胞中位矢为 $\boldsymbol{R}_l$ 的原子离开平衡位置在 α 方向的位移($\alpha=1,2,3$;$\boldsymbol{R}_l=l_1\boldsymbol{a}_1+l_2\boldsymbol{a}_2+l_3\boldsymbol{a}_3$). 晶体总势能 U 是原子位置的函数. 当原子偏离平衡位置时，系统势能将由 U_0 变为 U，将系统的势能在平衡点附近用泰勒级数展开，并取平衡位置的势能作为能量零点. 在简谐近似下，势能可写为

$$U=\frac{1}{2}\sum_{l,l'}\sum_{\alpha,\beta}^{3}\Phi_{ll',\alpha\beta}u_{l,\alpha}u_{l',\beta} \tag{4-26}$$

式中

$$\Phi_{ll',\alpha\beta}=\frac{\partial^2 U}{\partial u_{l,\alpha}\partial u_{l',\beta}} \tag{4-27}$$

称为恢复力常数，它表示第 l 个原胞中位矢在 $\boldsymbol{R}_l$ 的原子沿 α 方向移动单位距离，以及第 l' 个原胞中位矢在 $\boldsymbol{R}_{l'}$ 的原子沿 β 方向移动单位距离所引起的晶体势能的变化。

对应的恢复力为

$$F_{l,\alpha}=-\sum_{l'}\sum_{\beta=1}^{3}\Phi_{ll',\alpha\beta}u_{l'\beta} \quad (\alpha=1,2,3) \tag{4-28}$$

它表示第 l 个原胞中位矢在 $\boldsymbol{R}_l$ 的原子沿 α 方向运动 $u_{l,\alpha}$所受到的力.

现在每个原子有三个运动方程，对应三个自由度：

$$m\ddot{u}_{l,\alpha}=-\sum_{l'}\sum_{\beta}\Phi_{ll',\alpha\beta}u_{l'\beta} \tag{4-29}$$

其格波解可写为

$$u_{l,\alpha} = A_\alpha e^{i(\omega t - q \cdot R_l)} \qquad (4-30)$$

它表示沿 q 方向传播的平面波. R_l 的具体形式与晶体结构有关.

为了便于推广到每个原胞中含有多于一个原子的情形,引入一个新的参量

$$B_\alpha = m^{\frac{1}{2}} A_\alpha \qquad (4-31)$$

将(4－30)和(4－31)式代入运动方程(4－29),立刻得到

$$\omega^2 B_\alpha = \sum_{l'} \sum_{\beta} \Phi_{ll',\alpha\beta} e^{-iq(R_{l'} - R_l)} B_\beta \qquad (4-32)$$

由于晶体中原子排列具有平移对称性,可以证明 $\Phi_{ll',\alpha\beta}$ 仅与第 l 和第 l' 两个原子间的距离 $|R_{l'} - R_l|$ 有关,故上式可改写为

$$\omega^2 B_\alpha = \sum_{\beta}^{3} D_{\alpha\beta} B_\beta \quad (\alpha = 1,2,3) \qquad (4-33)$$

式中

$$D_{\alpha\beta} = \frac{1}{m} \sum_{l \cdot l'} \Phi_{ll',\alpha\beta} \exp[-iq \cdot (R_{l'} - R_l)] \qquad (4-34)$$

称为动力学矩阵. 在晶格振动研究中,它是一个重要的物理量. 上式也可用矩阵形式表示为

$$\omega^2 B = DB \qquad (4-35)$$

方程(4－33)只对实的 ω^2 有解,对于线性齐次方程组(4－33),得到非零解的条件是

$$\det|D_{\alpha\beta} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta}| = 0 \qquad (4-36)$$

或

$$\det|D - \omega^2 I| = 0 \qquad (4-37)$$

式中 I 为单位阵. 上两式就是熟知的久期行列式.

对于简单格子情形,当选择波矢 q 沿对称方向时,(4－27)式的解(即振动的正则模)对应于一支纵波和两支横波,而且它们常常是简并的.

4.2.2 体心立方(bcc)点阵的动力学矩阵

要进一步计算动力学矩阵(4－34)式，就需要知道所研究的点阵类型和对应的恢复力常数. 下面我们考虑点阵常数为 $2a$ 的体心立方点阵，此时第 l' 个原子的位矢可表示为

$$R_{l'} = 2al'_1 i + 2al'_2 j + 2al'_3 k \qquad (4-38)$$

式中 l'_1, l'_2, l'_3 要么都是奇整数，要么都是偶整数.

为简单起见，设原子间力常数只与两原子之间的径向距离有关，且只考虑最近邻的和次近邻的相互作用. 如以 γ 表示最近邻力常数，以 R 表示次近邻与最近邻的力常数之比，则次近邻力常数为 $R\gamma$.

令边长为 $2a$ 的立方体中心的原子编号为 0，它的八个最近邻原子位于立方体的顶角上，且均沿着〈111〉方向，如图 4-7 所示. 从(4－28)式可知，$-\Phi_{0l',\alpha\beta}$是第 l' 个原子在 β 方向移动单位距离后，作用在沿 α 方向运动的第 0 号原子上的力，将其简记为$-\Phi_{l',\alpha\beta}$.

首先考察在[111]方向的原子 1，不论它在 x,y,或 z 任一方向移动单位距离，其在原子 0 和 1 的连线上的位移径向分量皆为 $\frac{1}{\sqrt{3}}$. 当只考虑径向力时，作用在第 0 号原子上的力是$\frac{\gamma}{\sqrt{3}}$，反过来，将这个力分解成 x,y,z 方向的三个分量，算得这些分量为 $F_{0,x} = F_{0,y} = F_{0,z} = \frac{\gamma}{3}$. 由于原子 1 沿 x,y,z 任一方向发生单位位移时，在第 0 号原子上产生的力都是$\frac{\gamma}{\sqrt{3}}$，其在 x,y,z 每个方向的分量都是$\frac{\gamma}{3}$. 所以，对于所有的 α 和 β，$-\Phi_{1,\alpha\beta} = \frac{\gamma}{3}$，故有

$$-\Phi_1 = -\frac{1}{3}\gamma\begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \\ 1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \qquad (4-39)$$

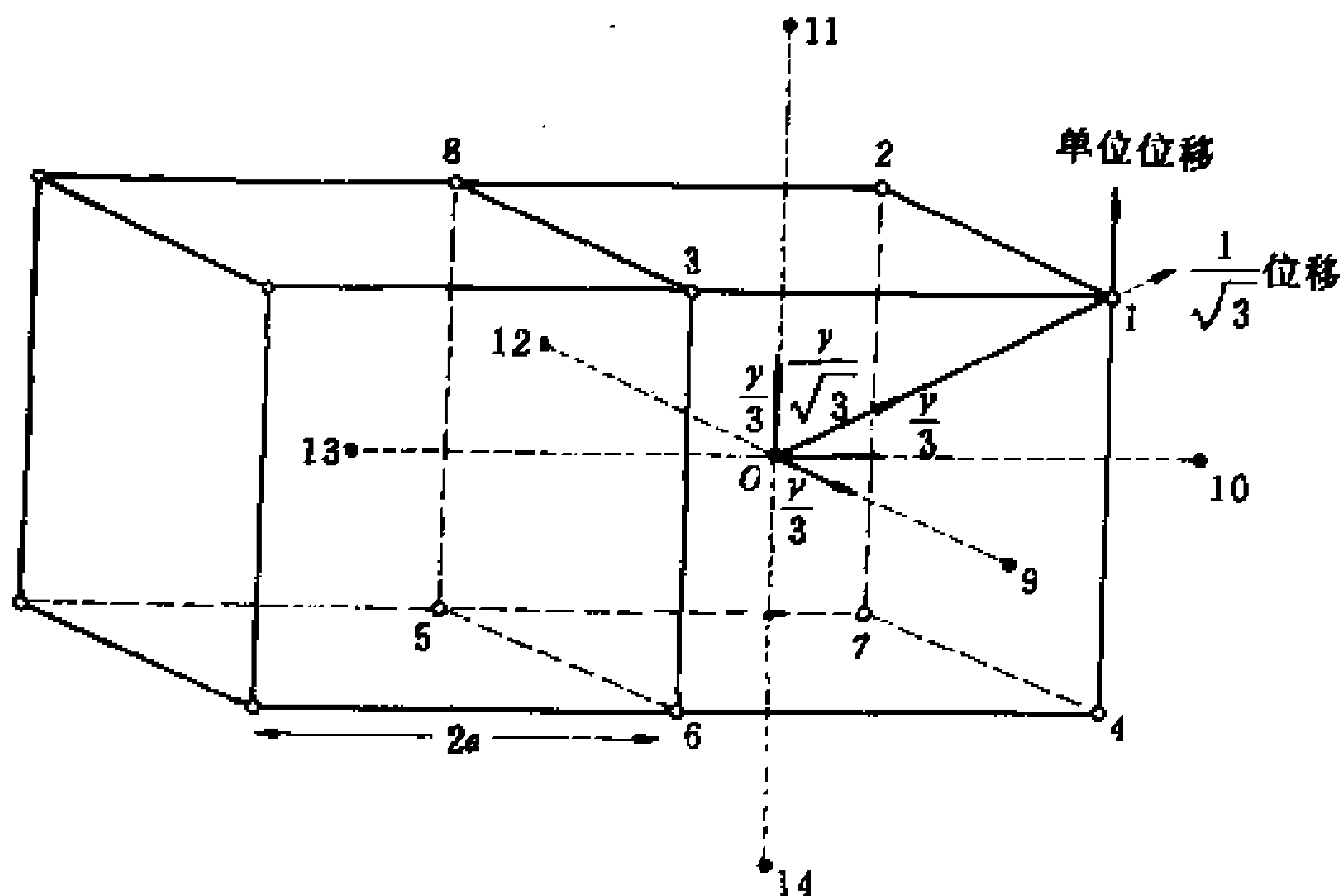


图 4-7　体心立方点阵的二个晶胞.

并示出右边晶胞中心原子的所有最近邻和次近邻原子.

(最近邻用空心点表示,次近邻用实心点表示)

在[$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$]方向的原子 5,有完全相同的结果,亦即

$$-\Phi_5 = -\Phi_1 \tag{4-40}$$

对于其余沿[$\bar{1}$11],[1$\bar{1}$1]和[11$\bar{1}$]方向的原子 2,3 和 4,以及在相反方向与它们对应的原子 6,7 和 8,分别有

$$\begin{aligned} -\Phi_2 = -\Phi_6 &= \frac{1}{3}\gamma\begin{pmatrix} 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{pmatrix} \\ -\Phi_3 = -\Phi_7 &= \frac{1}{3}\gamma\begin{pmatrix} 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \\ -\Phi_4 = -\Phi_8 &= \frac{1}{3}\gamma\begin{pmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & 1 & -1 \\ -1 & -1 & 1 \end{pmatrix} \end{aligned} \tag{4-41}$$

有 6 个次近邻原子(l'=9 至 14)位于边长为 4a 的六个面上.

如将位于 x 方向的原子 9 沿 x 方向移动单位距离后，作用在第 0 号原子上在 x 方向的分力为 $R\gamma$，由于只存在径向力，对第 0 号原子的垂直位移没有影响. 因此非零的矩阵元只有 6 个，它们分别是

$$\begin{aligned} -\Phi_{9,xx} &= -\Phi_{12,xx} = -\Phi_{10,yy} = -\Phi_{13,yy} \\ &= -\Phi_{11,zz} = -\Phi_{14,zz} = R\gamma \end{aligned} \tag{4-42}$$

最后计算 Φ_0，即第 0 号原子移动单位距离后作用在本身上的力. 因为第 0 号原子沿 x 方向移动单位距离等价于所有近邻原子沿 $(-x)$ 方向移动单位距离，此过程使最近邻的八个原子在第 0 号原子上产生作用力 $-\frac{8\gamma}{3}$；在次近邻的 6 个原子中，只有原子 9 和 12 产生作用力 $-2R\gamma$，由此得到

$$\begin{aligned} -\Phi_{0,xx} &= -\frac{8}{3}\gamma - 2R\gamma \\ \Phi_{0,xy} &= 0,\ -\Phi_{0,xz} = 0, \text{等等} \end{aligned} \tag{4-43}$$

于是

$$-\Phi_0 = -2\gamma\left(\frac{4}{3}+R\right)\begin{bmatrix}1 & 0 & 0\\ 0 & 1 & 0\\ 0 & 0 & 1\end{bmatrix} \tag{4-44}$$

下面计算动力学矩阵 D. 由于已选取 $l=0$，(4－34)式成为

$$D_{\alpha\beta} = \sum_{l'} \frac{1}{m}\Phi_{l',\alpha\beta}\exp(-iq\cdot R_{l'}) \tag{4-45}$$

以计算 mD_{xx}为例. 从图 4-7 可知，来自原子 1 和原子 5 的贡献是

$$\begin{aligned} -\frac{1}{3}\gamma\{&\exp[-i(q_xa+q_ya+q_za)] \\ &+\exp[i(q_xa+q_ya+q_za)]\} \end{aligned}$$

来自原子 2 和原子 6 的贡献是

$$\begin{aligned} -\frac{1}{3}\gamma\{&\exp[-i(-q_xa+q_ya+q_za)] \\ &+\exp[i(-q_xa+q_ya+q_za)]\} \end{aligned}$$

来自原子 3 和原子 7 的贡献是

$$-\frac{1}{3}\gamma\{\exp[-i(q_x a-q_y a+q_z a)]$$

$$+\exp[i(q_x a-q_y a+q_z a)]\};$$

来自原子 4 和原子 8 的贡献是

$$-\frac{1}{3}\gamma\{\exp[-i(q_x a+q_y a-q_z a)]$$

$$+\exp[i(q_x a+q_y a-q_z a)]\};$$

来自原子 9 和原子 10 的贡献是

$$-R\gamma[\exp(-iq_x\cdot 2a)+\exp(iq_x\cdot 2a)];$$

来自原子 0 的贡献是

$$2\gamma\left(\frac{3}{4}+R\right).$$

因此

$$D_{xx}=\frac{2\gamma}{m}\left(-\frac{4}{3}\cos q_x a\cdot\cos q_y a\cdot\cos q_z a\right.$$

$$\left.-R\cos 2q_x a+\frac{4}{3}+R\right)\qquad(4-46)$$

用上述方法，可得到 D 的其余矩阵元，例如

$$D_{xy}=D_{yx}=\frac{8}{3}\gamma\sin q_x a\cdot\sin q_y a\cdot\cos q_z a\qquad(4-47)$$

引入符号：

$$c_x=\cos q_x a,\quad s_x=\sin q_x a,\quad c_{2x}=\cos 2q_x a$$

$$\delta=1+\frac{3}{4}R-C_xC_yC_z\qquad(4-48)$$

将它们代入 D_{xx}，D_{xy} 等，就可将动力学矩阵表示为

$$D(q)=\frac{8\gamma}{3m}\begin{bmatrix}\delta-\frac{3}{4}RC_{2x} & S_xS_yC_z & S_xC_yS_z\\ S_xS_yC_z & \delta-\frac{3}{4}RC_{2y} & C_xS_yS_z\\ S_xC_yS_z & C_xS_yS_z & \delta-\frac{3}{4}RC_{2z}\end{bmatrix}$$

$$(4-49)$$

4.2.3 原胞中有两个不同类型原子时的动力学矩阵

对于每个原胞中含有多种类型的原子的情况，应对原胞中的每个原子都列出三个运动方程.

如果不计原子类型，依次标注所有的原子，则力常数矩阵的形式应与以前讨论的简单格子情形相同. 计及原子类型时，就要对力常数矩阵 Φ，动力学矩阵 D，还有质量 m 和振幅 B 标注出原子的类型.

设每原胞中包含 n 个不同类型的原子，(4－31)式应改写成下面形式：

$$B(s) = m_s^{1/2} A(s) \tag{4-50}$$

同时(4－34)式也应改写为

$$D(s,s') = (m_s m_{s'})^{-\frac{1}{2}} \sum_{l'} \Phi_{l'}(s,s') \exp(-i\boldsymbol{q}\cdot\boldsymbol{R}_{l'}) \tag{4-51}$$

式中 s 和 s' 标志在原胞中的 n 个不同类型的原子. 原来的运动方程(4－33)则应为下式代替

$$\omega^2 B(s) = D(s,s)B(s) + \sum_{s\neq s'} D(s,s')B(s') \quad (s = 1,2,\cdots n) \tag{4-52}$$

类似于(4－35)式，还可将(4－52)式写成更紧凑的形式：

$$\omega^2 \mathscr{B} = D' \mathscr{B} \tag{4-53}$$

式中 D' 是一个 $3n \times 3n$ 阶矩阵，$\mathscr{B}$ 是一个列矢量，其元素是 $B_x(1), B_y(1), B_z(1), B_x(2), B_y(2) \cdots\cdots B_z(n)$.

再往下进行计算时，就要求给出点阵的类型. 一个原胞中含有两个不同类型原子的最常见的晶体是 CsCl 结构，Cs 离子处在立方体中心，Cl 离子处在立方体八个顶角上(反之亦可)，如图 4-7 所示(此时空心点代表 Cl 离子，实心点代表 Cs 离子)，与 4.2.2 中讨论的情形类似. 假设所有原子间相互作用力均是径向的，又设两

种原子的力常数均相同，这样就只需要考虑两种原子质量的差别.

力常数矩阵 $\Phi_{l'}$ 除了它们必须标注原子类型外，同 4.2.2 有同样的形式. 最近邻 8 个原子与中心原子的耦合是在异种原子(Cl－Cs)之间发生的，而次近邻的 6 个原子与中心原子耦合是在同种原子(Cs－Cs 或 Cl－Cl)之间发生的. 类似于在 4.2.2 的讨论，得到有些矩阵元将为 0，如

$$\Phi_{l'}(1,1) = \Phi_{l'}(2,2) = 0, \quad l' = 1 - 8;$$

$$\Phi_{l'}(1,2) = \Phi_{l'}(2,1) = 0, \quad l' = 9 - 14;$$

关于 Φ_0，由于前已假设原子间相互作用力是径向的，故有 $\Phi_0(1,2) = \Phi_0(2,1) = 0$. 类似于(4－43)式，又可写出 $\Phi_0(1,1) = \Phi_0(2,2) = \left(\frac{8}{3}\gamma + 2\gamma R\right) I$.

令质量比 $\rho = \frac{m_1}{m_2}$，并引用(4－48)式的符号，得到 CsCl 型结构的动力学矩阵

$$D'(q) = \frac{8}{3}\gamma(m_1 m_2)^{-\frac{1}{2}}$$

$$\begin{bmatrix} \rho^{\frac{1}{2}}(1+\gamma_x) & 0 & 0 \\ 0 & \rho^{\frac{1}{2}}(1+\gamma_y) & 0 \\ 0 & 0 & \rho^{\frac{1}{2}}(1+\gamma_z) \\ -C_xC_yC_z & S_xS_yC_z & S_xC_yS_z \\ S_xS_yC_z & C_xC_yC_z & C_xS_yS_z \\ S_xC_yS_z & C_xS_yS_z & -C_xC_yC_z \end{bmatrix} \tag{4-54}$$

式中

$$\gamma_x = \frac{4}{3}R(1 - C_{2x})$$

$$\gamma_y = \frac{4}{3}R(1 - C_{2y}) \tag{4-55}$$

$$\gamma_z = \frac{4}{3}R(1 - C_{2z})$$

§ 4.3 晶格振动模式密度

研究晶格振动的模式密度十分重要，除计算晶格热容的量子理论中要知道它外，计算热力学函数时，都要涉及到对各个晶格振动模的求和。此外，在讨论晶体的某些电学和光学性质时，也要用到晶格振动模式密度函数。

晶格振动的模式密度，也称为频率分布函数，以 $\rho(\omega)$表示。原则上讲，只要知道了晶格振动谱 $\omega(q)$，就知道了各个振动模的频率，模式密度函数也随之确定。对具体晶格而言，ω 与 q 之间的关系相当复杂，很难用解析方法得到，一般是借助数值方法计算，图 4-8 中给出了计算的晶体铜的模式密度。

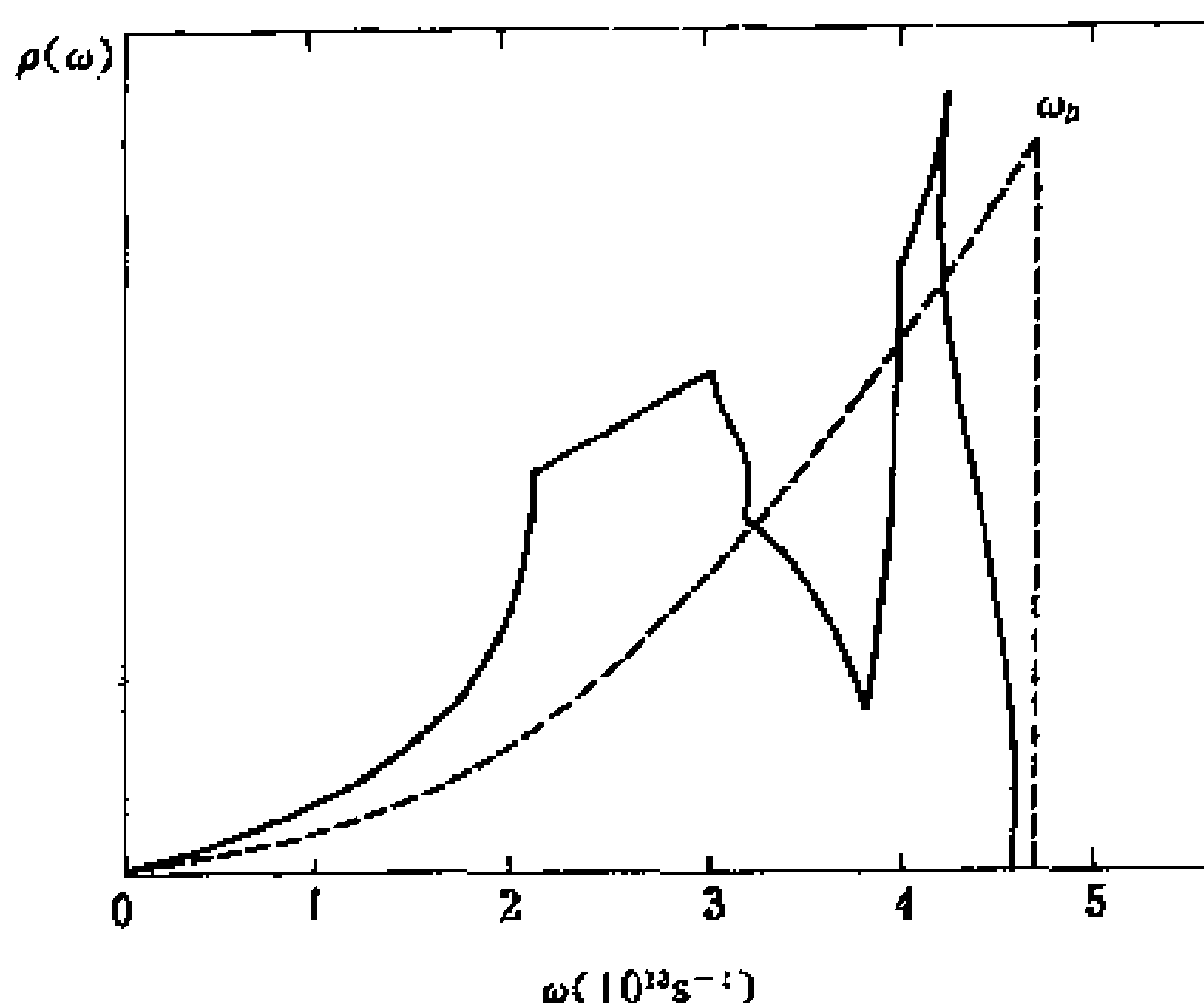


图 4-8 晶格振动模式密度与德拜近似模式密度的比较

用数值方法计算模式密度，首先是计算 q 空间的状态密度 $\rho(q)$，然后变换为以频率为变量的模式密度 $\rho(\omega)$。故我们先讨论 q 空间的状态密度，再讨论模式密度。

4.3.1 波矢空间的状态密度

在 4.1.1 计算一维链时，假设了链是无限长的，而实际的链是有限的. 因为边界上原子所处的环境与内部原子不同，其运动方程也不一样. 由于所有原子的运动方程是互相关联的，这种边界和内部的不一致，就使解方程工作复杂化. 为了避免这种情况，玻恩-卡门提出了周期性边界条件，即用包含 N 个原胞的环状链作为一个有限链的模型(见图 4-9). 它包含有限数目的原子，然而链上的所有原胞完全等价. 当 N 很大时，环的半径很大，沿环的运动仍旧可以看作是直线运动，以前的运动方程仍然适用. 和以前的区别只在于必须考虑到链的循环性，也就是说对于第 n 个原胞和第 $n+N$ 个原胞，其振动情况完全相同. 从格波解(4-6)式可知，这意味着

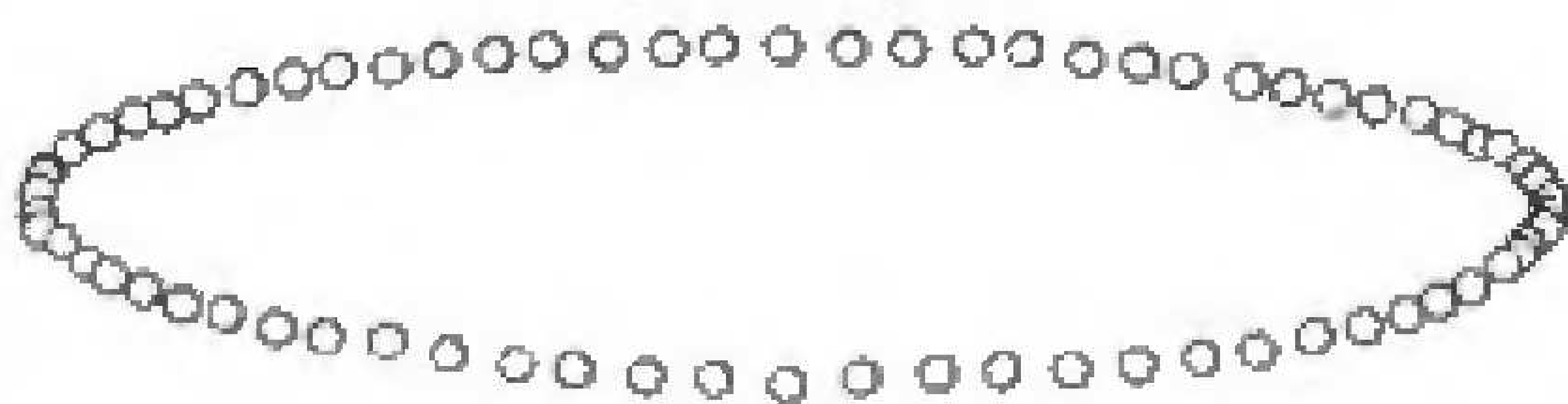


图 4-9 一维链的玻恩-卡门边界条件

$$u_n = u_{n+N} \tag{4-56}$$

即

$$e^{i(Nqa)} = 1 \tag{4-57}$$

只有幅角 Nqa 是 2π 的整数倍时，才能满足此条件，所以

$$Nqa = 2\pi l \quad (l \text{ 为整数}) \tag{4-58}$$

得

$$q = \frac{2\pi}{Na} \cdot l = \frac{2\pi}{L} \cdot l \tag{4-59}$$

式中 L 是链长. (4-59)式说明波矢 q 取值是均匀分布的，其间隔为$\frac{2\pi}{L}$. 在 q 空间的单位间隔内，q 点的数目是$\frac{L}{2\pi}$，即在一维情形，q 空间的状态密度是$\frac{L}{2\pi}$. (4-12)式已指出 q 的取值范围是由 $-\frac{\pi}{a}$

到$\frac{\pi}{a}$，所以对于由 N 个原胞组成的链，q 可以取 N 个不同的值.

在三维情形，由于边界条件的限制，q 也只能取某些分立值．将对应的玻恩-卡门周期性边界条件应用到三维的情形，得到

$$\begin{aligned} q N_1 a_1 &= 2\pi h_1 \\ q N_2 a_2 &= 2\pi h_2 \\ q N_3 a_3 &= 2\pi h_3 \end{aligned} \qquad (4-60)$$

式中 a_1, a_2, a_3 为晶格基矢；N_1, N_2, N_3 为沿三个基矢方向的原胞数，显然晶体的原胞数 $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$；$h_1, h_2, h_3$ 为整数.

另一方面，可以把 q 看成是 q 空间的一个矢量，而边界条件允许的 q 值将表示为这空间中的点子，如将 q 空间以倒易矢量 b_1，b_2，b_3 为基矢来标度，即 q 可表为

$$q = t_1 b_1 + t_2 b_2 + t_3 b_3 \qquad (4-61)$$

将上式两边先后分别点乘 a_1, a_2, a_3，再利用 $a_i b_j = 2\pi\delta_{ij}$和(4－60)式，就得到下面各式

$$N_1 t_1 = h_1, N_2 t_2 = h_2, N_3 t_3 = h_3$$

所以，$t_1 = \frac{h_1}{N_1}$；$t_2 = \frac{h_2}{N_2}$；$t_3 = \frac{h_3}{N_3}$.

故
$$q = \frac{h_1}{N_1} b_1 + \frac{h_2}{N_2} b_2 + \frac{h_3}{N_3} b_3 \qquad (4-62)$$

此式表明，所允许的 q 值在 q 空间是一些间隔分别为$\frac{|b_1|}{N_1}$，$\frac{|b_2|}{N_2}$，$\frac{|b_3|}{N_3}$的均匀分布的点子，每个点在 q 空间所占的体积为

$$\frac{b_1}{N_1} \cdot \left(\frac{b_2}{N_2} \times \frac{b_3}{N_3} \right) = \frac{\Omega^*}{N} \qquad (4-63)$$

因为倒格子原胞体积 Ω^* 与正格子原胞体积 Ω 之间有如下关系：$\Omega^* = \frac{(2\pi)^3}{\Omega}$. 由此得到三维情况下边界条件允许的 q 代表点在 q 空间的状态密度为

$$\rho(q) = \frac{N}{\Omega^*} = \frac{N\Omega}{(2\pi)^3} = \frac{V_c}{(2\pi)^3} \qquad (4-64)$$

式中 V_c 为晶体的体积.

同理可得在二维情况下，q 空间的状态密度

$$\rho(q) = \frac{S}{(2\pi)^2} \tag{4-65}$$

式中 S 为二维晶体的面积.

4.3.2 模式密度的一般表达式及特例

在处理固体物理问题时，更常用的是以频率为变量的模式密度 $\rho(\omega)$，它定义为：在频率 ω 附近，单位频率间隔内的模式数. 在单频支情形，对 q 空间取频率为 ω 和 $\omega+d\omega$ 的两个等频率面，则此两个面所夹的壳层体积 $\Delta\tau^*$ 内所包含的振动模式数等于 $\rho(q)dq=\rho(q)\Delta\tau^*$，即有

$$\rho(\omega)d\omega=\rho(q)\Delta\tau^* = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\cdot\Delta\tau^* = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{\text{壳层}} d^3q \tag{4-66}$$

如图 4-10 所示，令 ds_ω 为 q 空间内等频率面 ω 上的一个面元，$dq_\perp$ 为垂直于此面元方向壳层的厚度，即两个等频率（ω 和 $\omega+d\omega$）面间的垂直距离，就有 $dq_\perp=|\nabla_q\omega|d\omega$. 以在等频率面 ω 和 $\omega+d\omega$ 之间的底为 ds_ω，高为 $dq_\perp$ 的直立圆柱体作体积元，代入(4－66)式，得到

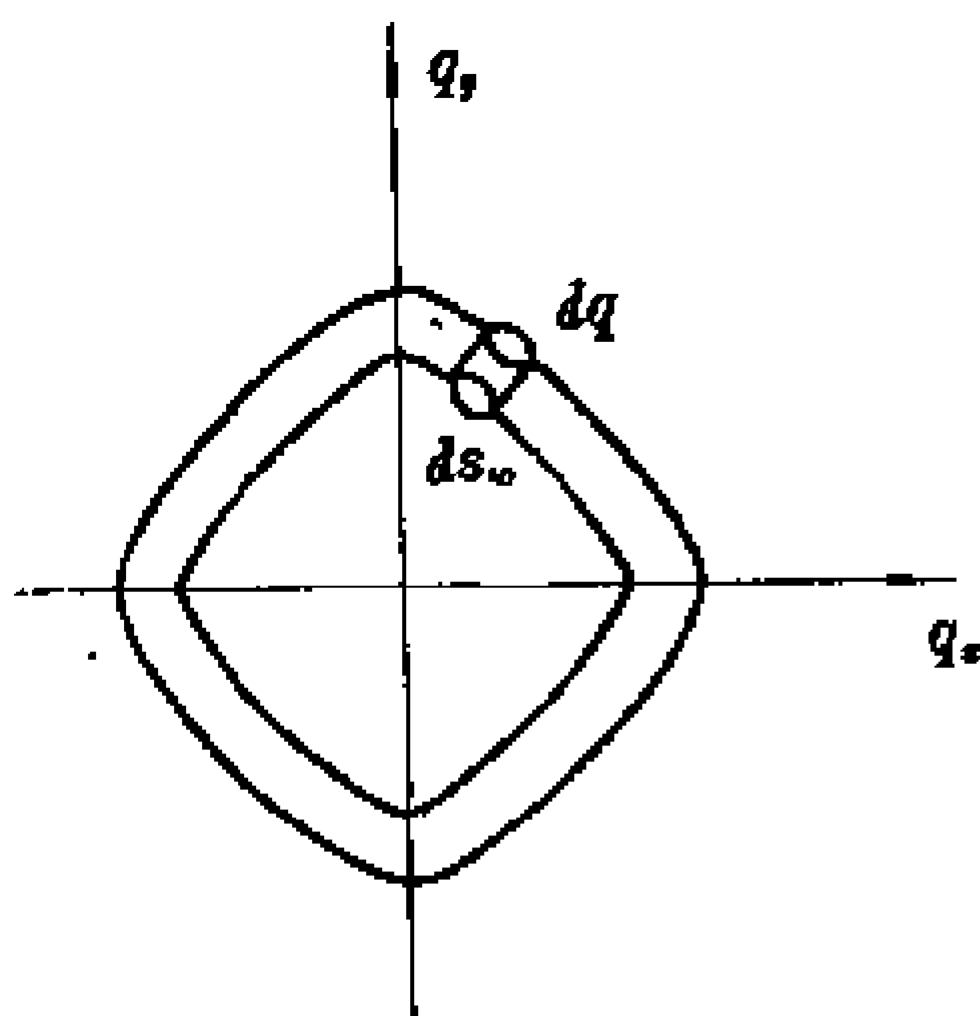


图 4-10 等频面示意图

$$\rho(\omega)d\omega = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{\text{壳层}} ds_\omega dq_\perp = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\int_{\text{壳层}} \frac{ds_\omega d\omega}{|\nabla_q\omega|} \tag{4-67}$$

由此得到模式密度

$$\rho(\omega) = \frac{V_c}{(2\pi)^3}\int\frac{ds_\omega}{|\nabla_q\omega|} \tag{4-68}$$

一般而言，色散曲线有多个频支，总的模式密度要求将(4－68)式

对各频支 j 求和，即

$$\rho_{总}(\omega) = \sum_{j} \rho_j(\omega) \tag{4-69}$$

下面先以一维单原子链为例，具体求出(4－68)式中 $\rho(\omega)$. 设 ω 和 $\omega + d\omega$ 之间的模式数为

$$\rho(\omega)d\omega = 2\rho(q)dq \tag{4-70}$$

因子 2 的出现是由于 ω 总是取正值，而在 q 空间 $+q$ 和 $-q$ 的 $\rho(q)$ 值都对应于同一个 $\rho(\omega)$.

(4－70)式可改写为

$$\rho(\omega) = 2\rho(q)\frac{dq}{d\omega} \tag{4-71}$$

对于一维单原子链，振动的色散关系为(4－9)式，由此得到

$$\frac{dq}{d\omega} = \frac{a}{2}\omega_m\left(1 - \sin^2\frac{qa}{2}\right)^{1/2} = \frac{a}{2}(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2} \tag{4-72}$$

式中 $\omega_m = \sqrt{\frac{4r}{m}}$. 故一维单原子链的模式密度

$$\rho(\omega) = \frac{2N}{\pi(\omega_m^2 - \omega^2)^{1/2}} \tag{4-73}$$

而在三维情形，从(4－68)式可知，计算模式密度时，必须对 q 空间的一个等频率面作 $|\nabla_q\omega|^{-1}$ 的积分. 一般说来这是无法做到的，通常是用一种叫做“根抽样”的数值方法进行计算. 此方法是通过在布里渊区的大量点中找久期方程的根，来计算模式密度. 如前所述，q 的允许值是均匀分布的，故最简单的途径是遍及 q 空间的一个个立方网格点，求解久期行列式，以画出频率分布图.

对一维情形，从前面讨论可知，只需计算第一布区中 $+q$ 的频率分布即行了. 对三维简立方点阵情况也一样，不需要计算整个布区，只需要考虑 q_x，q_y 和 q_z 的正值，这样就只需要计算第一象限；此外利用对称性又可进一步减少计算量：因为立方点阵的 x，y 和 z 方向等价，故只需考虑第一象限中的 $\frac{1}{3}$ 部分；注意到(110)面有镜面对称，这又将布里渊区的单值部分分成两半，只须取其中一

半. 由此可知，最后只要计算整个布里渊区的$\frac{1}{8}\times\frac{1}{3}\times\frac{1}{2}=\frac{1}{48}$就行了，也就是说，只需计算在[100]，[110]和[111]方向之间的楔形小区域，此区域被称为不可约楔，如图 4-11 所示.

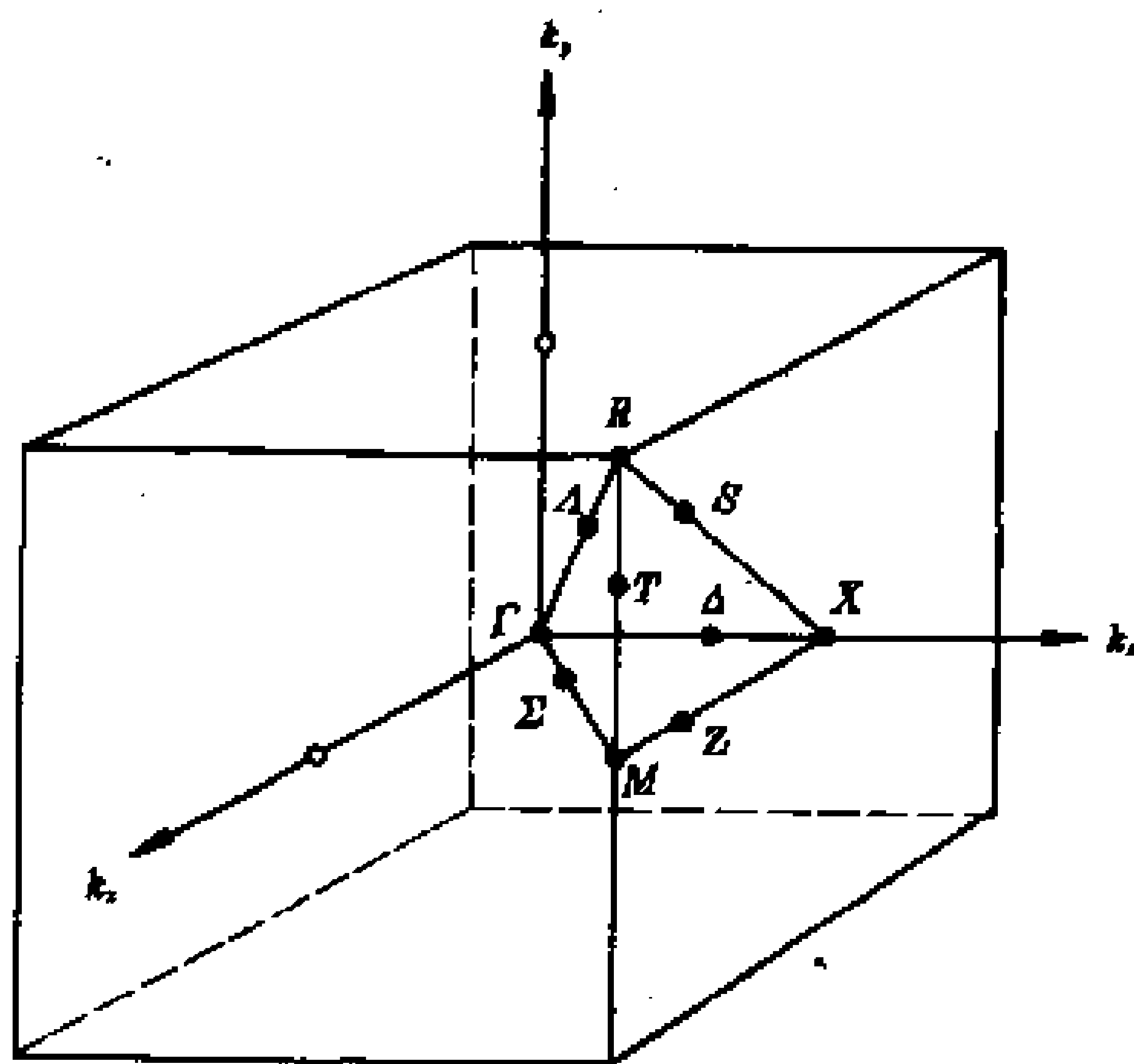


图 4-11　简立方点阵的不可约楔

最后补充一点，对于 *bcc* 点阵，[111]方向的色散曲线在第一布区边界之外没有重复，而在二倍布区距离后才重复. 其原因是(111)平面是密堆面，能维持很短波长的波(即大的波矢). 然而这些波矢并不在第一布区内，但用减一个[110]倒格矢的方法，它能被反射回第一布区. 事实上，它在连接[$\bar{1}$ $\bar{1}$1]和[001]方向线上的布里渊区边界上.

4.3.3　范・霍夫(Van Hove)临界点

从(4－68)式可以看出，在 $\omega(q)$对 q 的梯度为 0 的地方，$\rho(\omega)$显示出奇异性，称$\nabla_q\omega=0$ 的点为范・霍夫奇点(Van Hove Singularities)，也叫临界点.

从(4－72)式可知，在 $\omega=\omega_m$ 处有一个奇点. 再看图 4-2，可

见，此点正好在布里渊区边界上. 图 4-3 上的 x 点处亦为奇点，因为这点的斜率$\frac{d\omega}{dq}=0$.

利用图 4-5 的一维双原子链色散曲线 $\omega(q)$，可画出对应的频谱曲线 $\rho(\omega)$，如图 4-12 所示. 由图可知，在色散曲线的临界点，即斜率$\frac{d\omega}{dq}=0$ 处，在频谱曲线 $\rho(\omega)$的相应处就出现奇点，即模式密度趋于无穷. 在上述 $\rho(\omega)$ 曲线中，对于声频支，这些奇点产生在布区边界上（$\omega=[\frac{2\gamma}{M}]^{1/2}$），而对于光频支产生在布区边界和中心（$\omega=[\frac{2\gamma}{m}]^{1/2}$和 $\omega=2\gamma[\frac{1}{m}+\frac{1}{M}]$）.

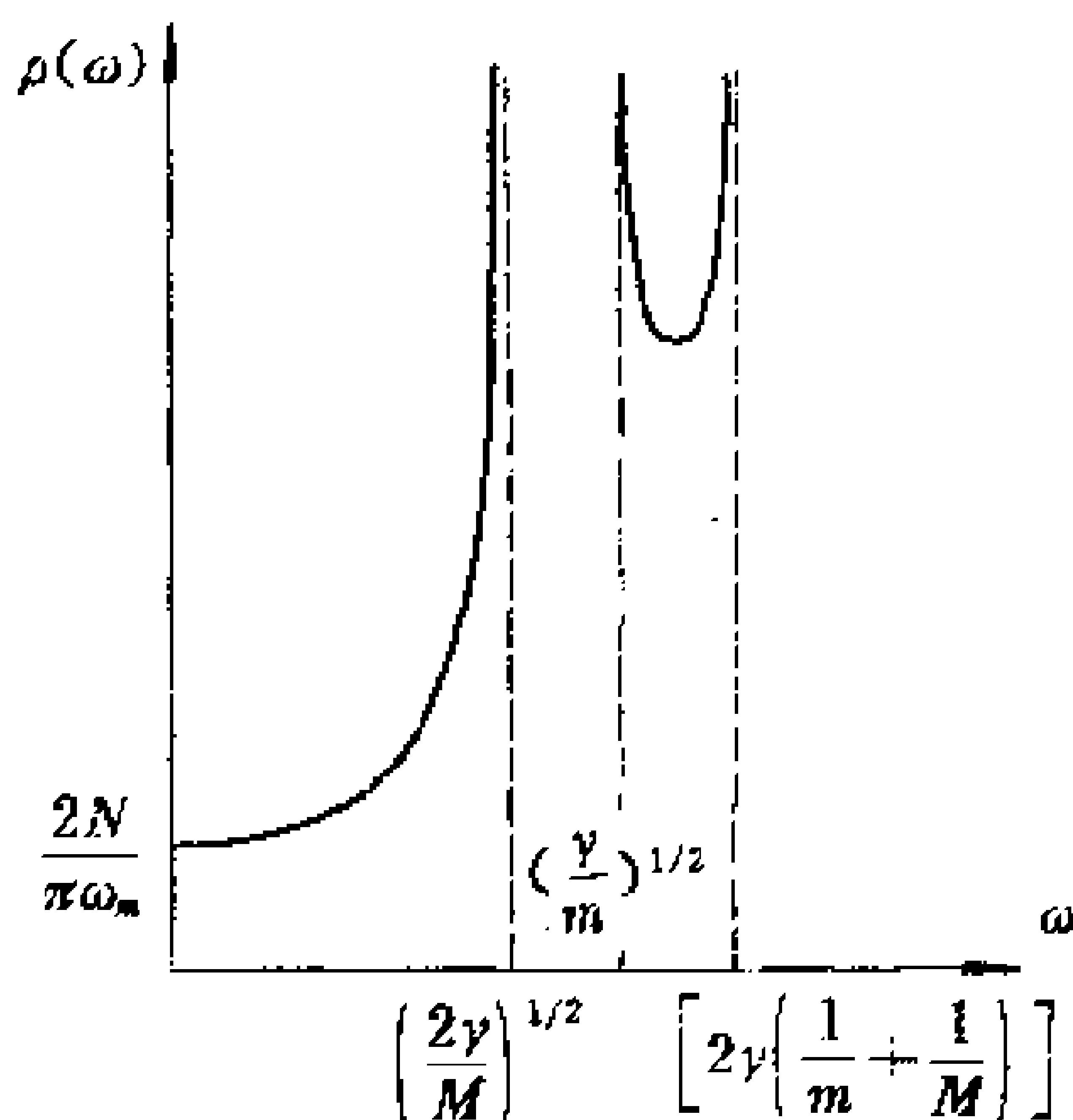


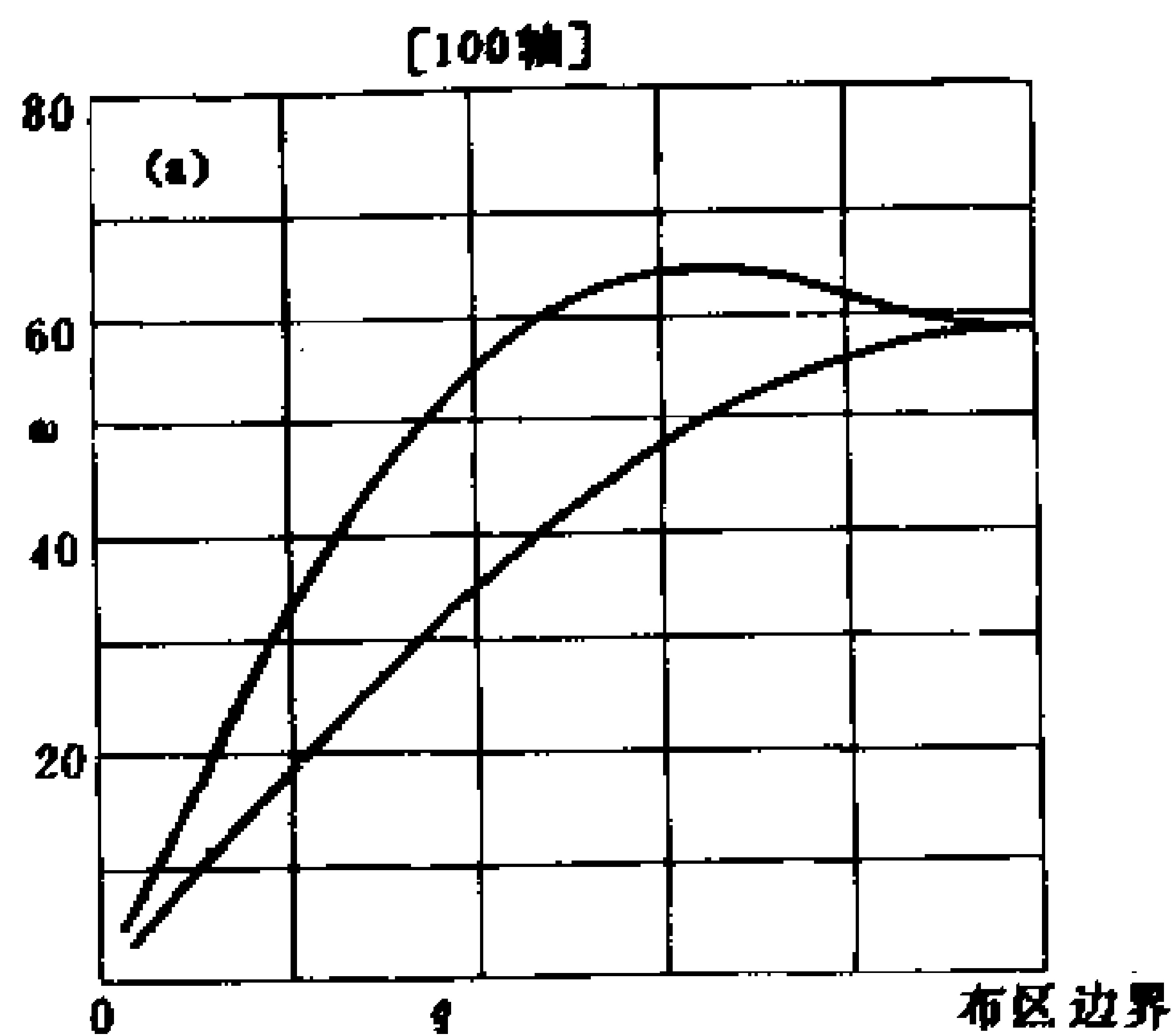
图 4-12　一维复式格子的频谱

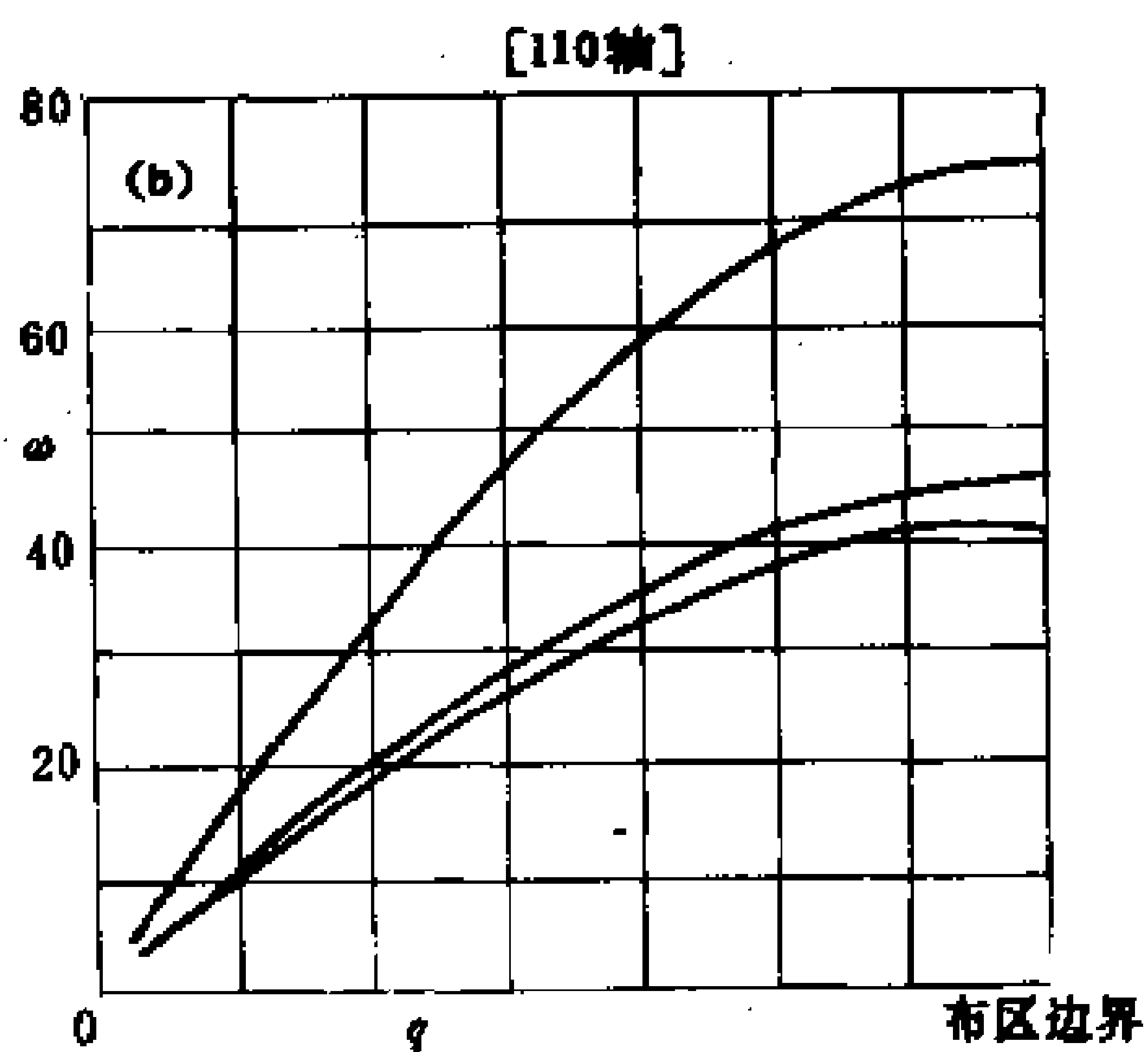
对于实际的三维晶体，模式密度函数曲线上出现一些尖锐的峰和斜率的突然变化，如图 4-8 所示. 这些斜率的突变（一级微商不连续）与临界点相对应. 临界点和晶体的对称性有关，它常常出现在布里渊区的某些高对称点上. 晶体的模式密度函数中显现的临界点的数目，由晶体的拓扑性质决定.

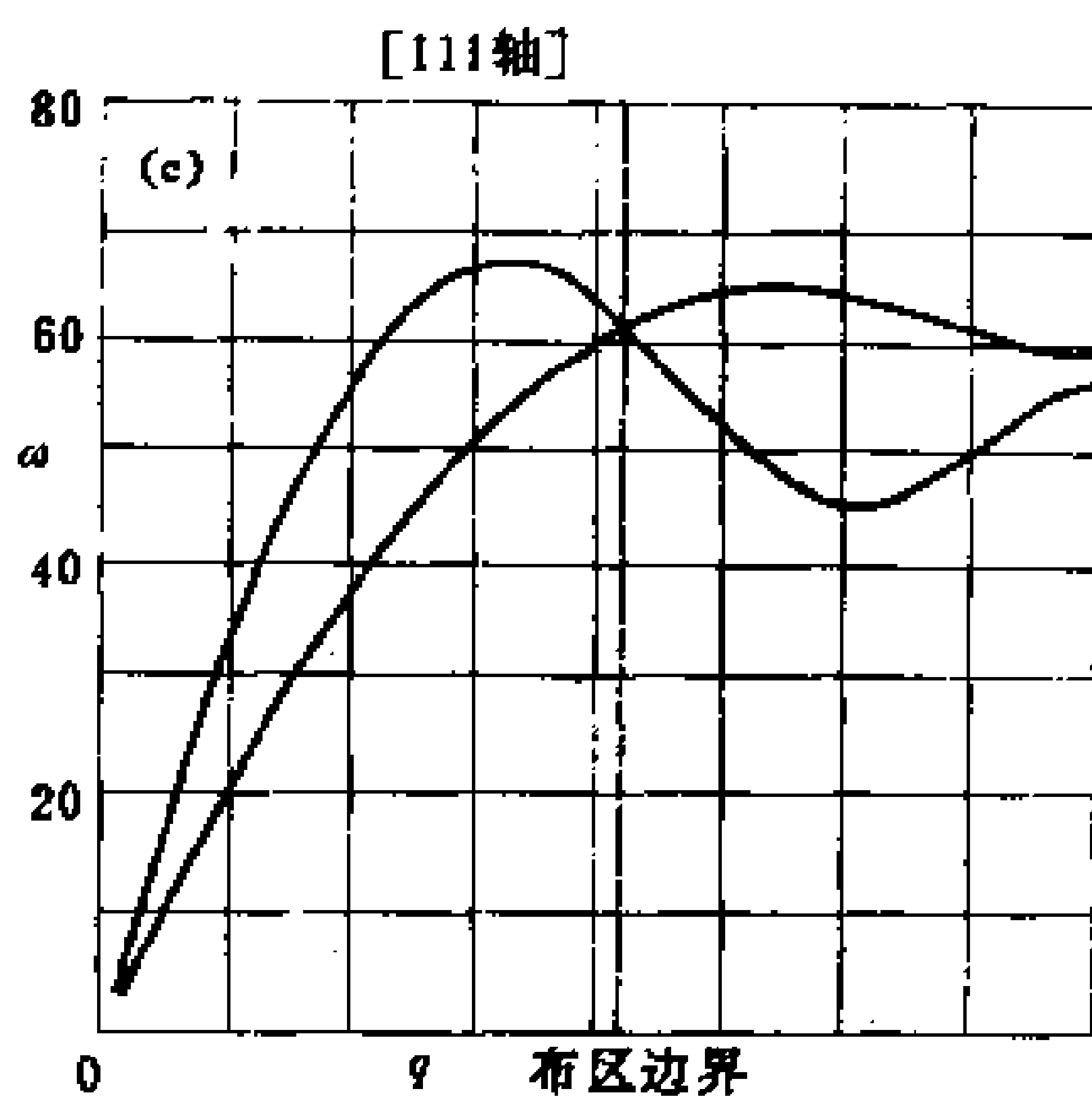
§4.4　立方点阵的色散曲线和状态密度的计算

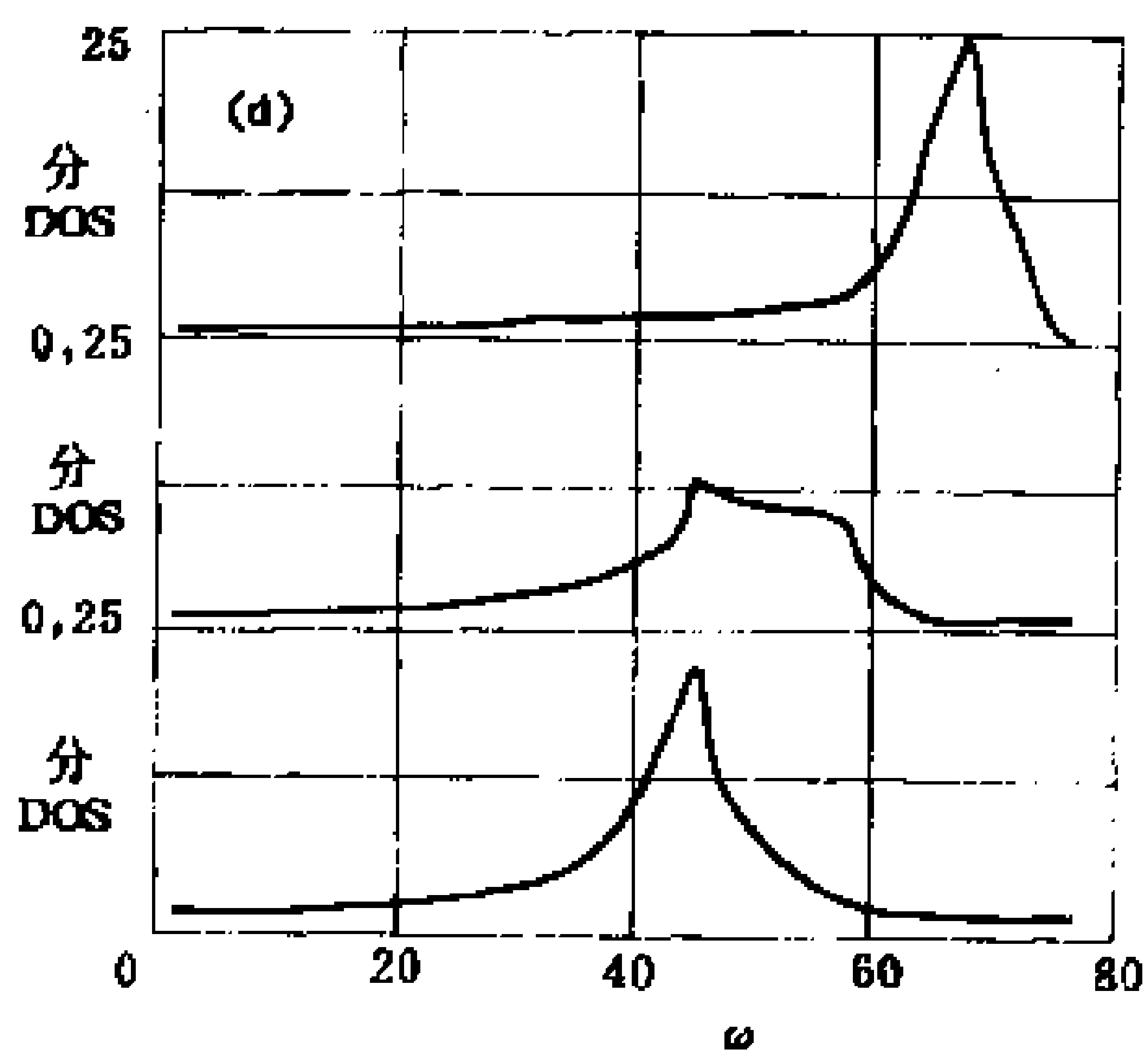
程序 4-1LATDYN 是根据前述公式编制的计算程序. 对于单原子体心立方点阵的简单格子，第一、第二最近邻力常数之比取

0.8 的计算结果示于图 4-13. 从图可见，色散曲线分三支，对应于






[111轴]
(c)
80
60
ω
40
20
0
q
布区边界


25
(d)
分
DOS
0,25
分
DOS
0,25
分
DOS
0
20
40
60
80
ω

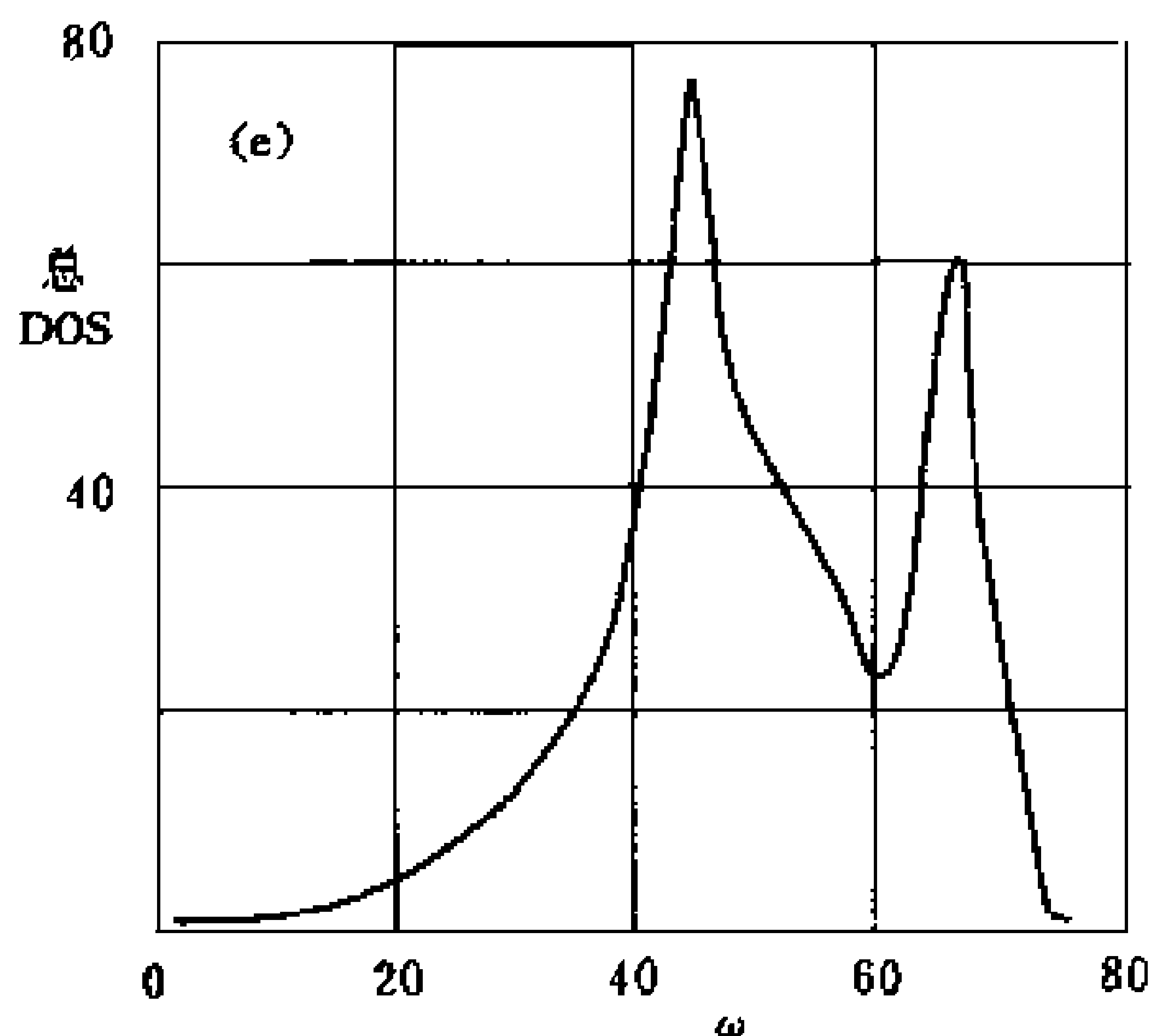
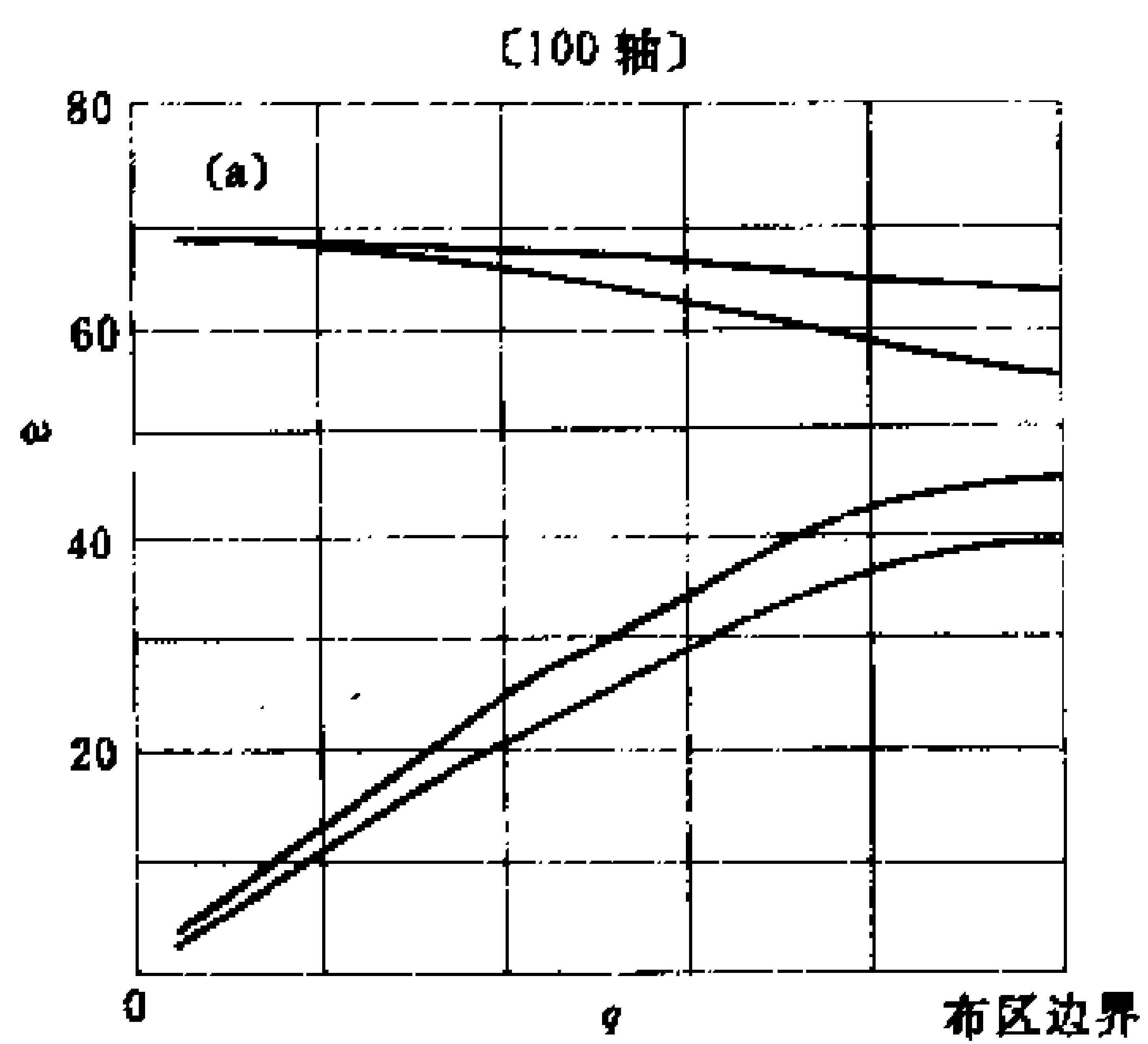


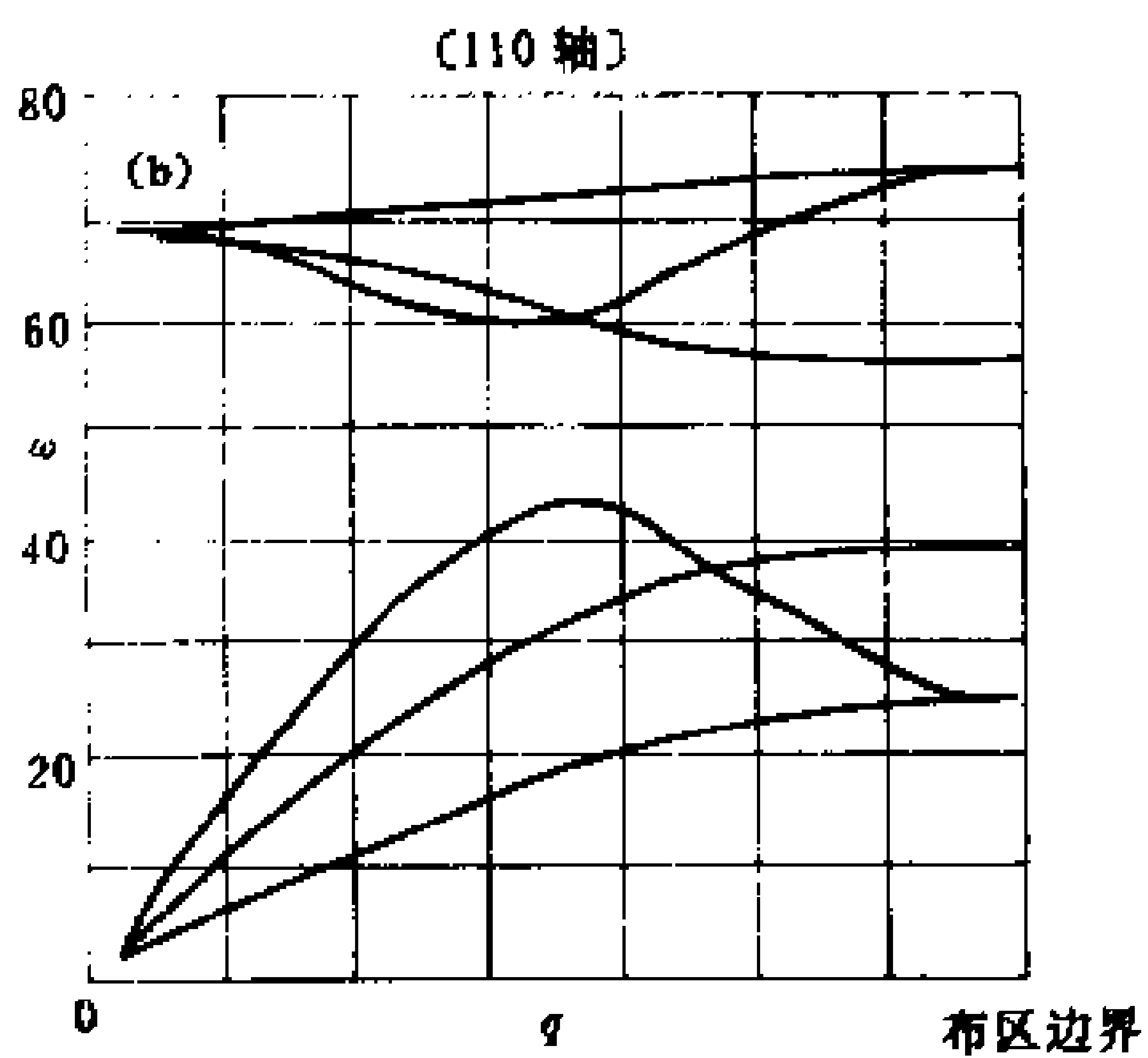
图 4-13　单原子体心立方点阵($R=0.8$)的色散曲线(a、b、c)和状态密度曲线(d,e). DOS 皆取相对单位.

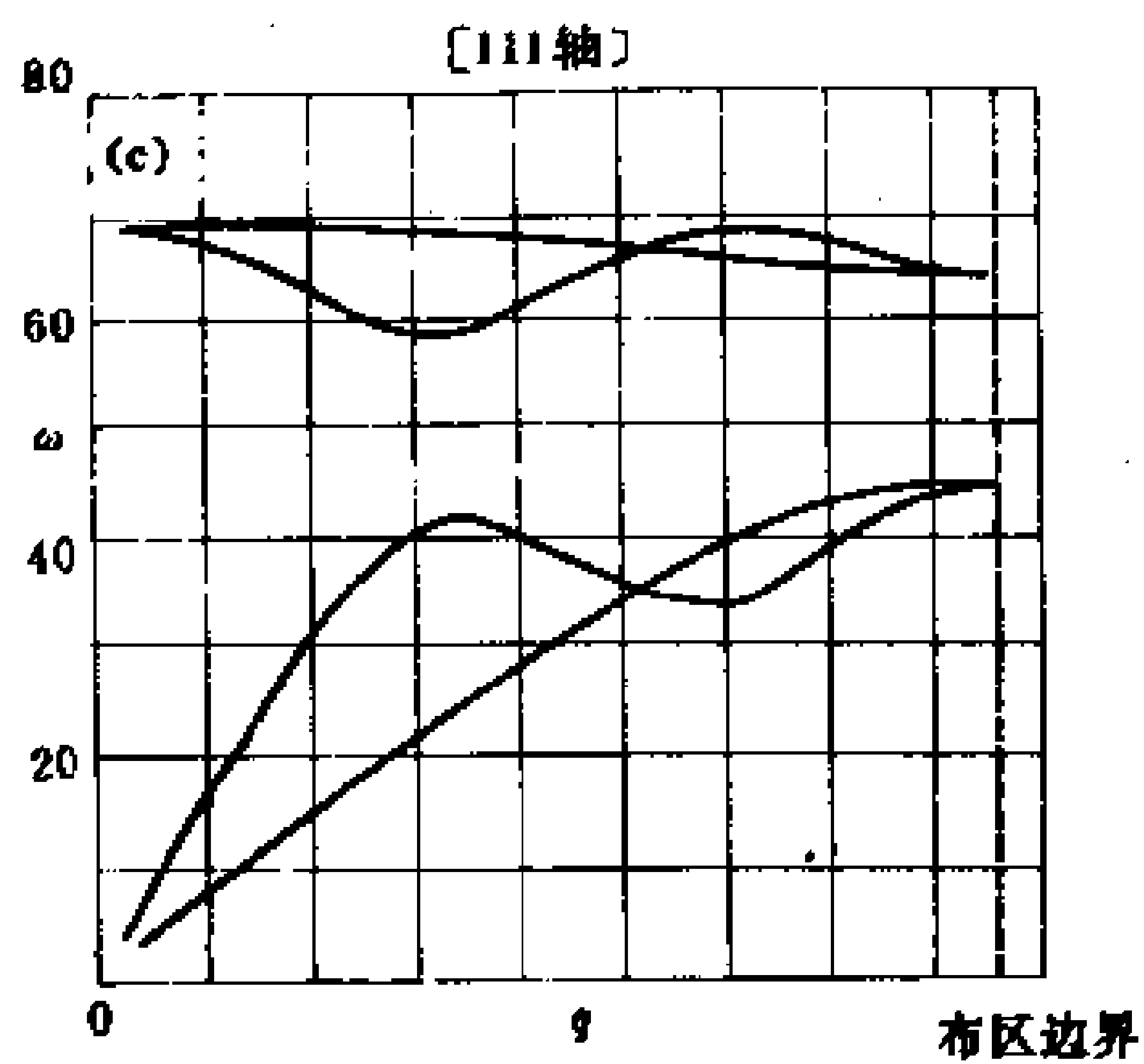
(a)[100]方向,(b)[110]方向,(c)[111]方向

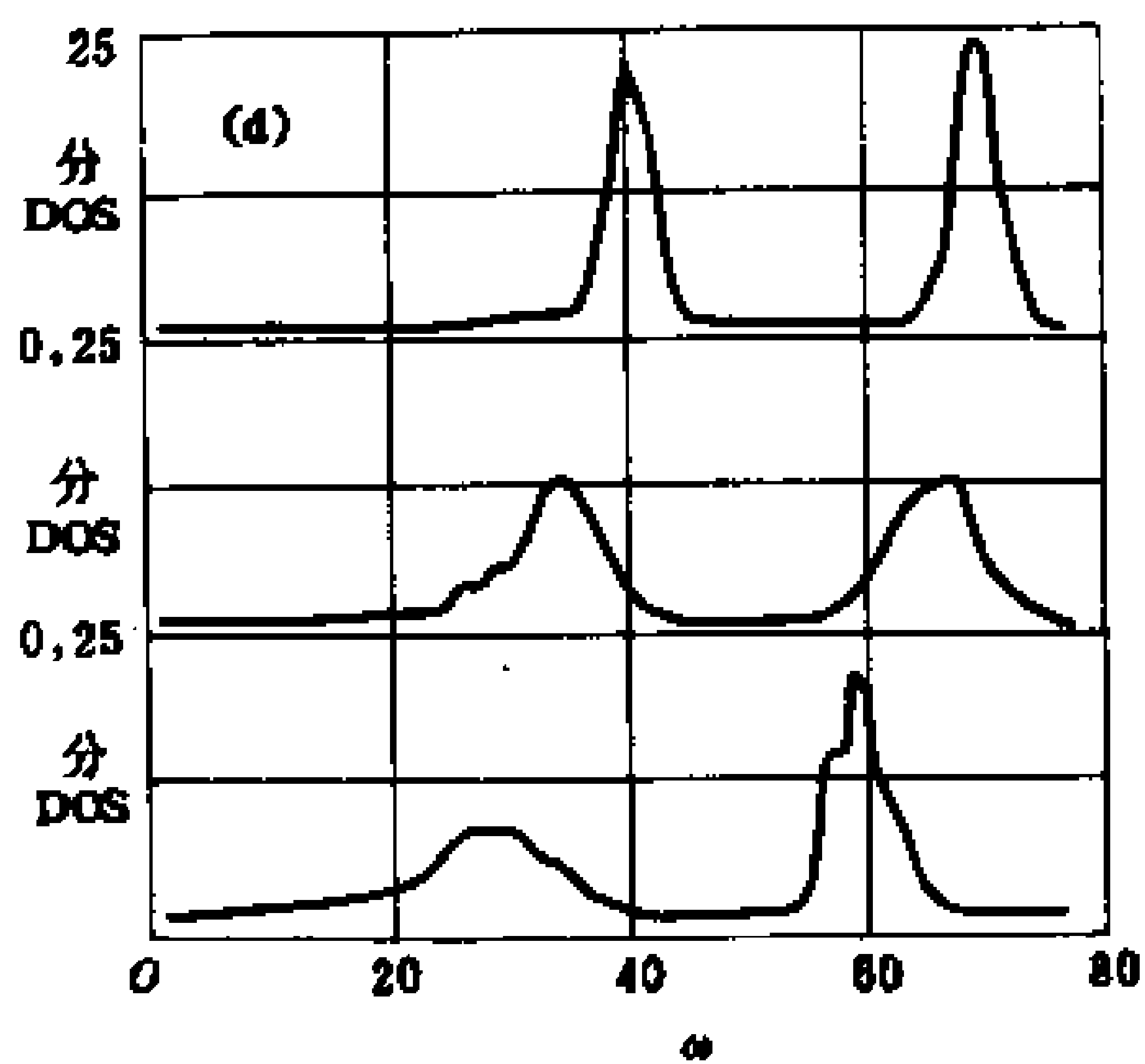
(d)三个偏振模式的分状态密度,从下至上分别为低、中、高频正则模(e)总状态密度

三个偏振模式(一个纵波,两个横波),在[100]和[111]方向,第1和第2两支发生简并. 对于双原子 CsCl 点阵的复式格子,在第一、第二最近邻力常数之比取 0.2,两类原子质量之比取 0.5 时的计算结果示于图 4-14. 此图表明,色散曲线由六个频支组成:三支声频支,它们对应于原胞质心的振动,当 $q\to 0$ 时,$\omega\to 0$;三支光频支,它们与原胞内不同类原子间的相对振动相联系,当 $q\to 0$ 时,ω 并不趋于零. 有时,有两个或多个频支的色散曲线发生简并. 从图 4-13 和图 4-14 可见在状态密度曲线上,有一些范·霍夫临界点,它们是状态密度曲线的奇点,这些点与色散曲线的 $\frac{d\omega}{dq}=0$ 处相对应.


〔100 轴〕
(a)
80
60
40
20
0
ω
q
布区边界


〔110 轴〕
(b)
80
60
40
20
0
ω
q
布区边界


[111轴]
80
(c)
60
ω
40
20
0
q
布区边界


25
(d)
分
DOS
0,25
分
DOS
0,25
分
DOS
0
20
40
60
80
ω

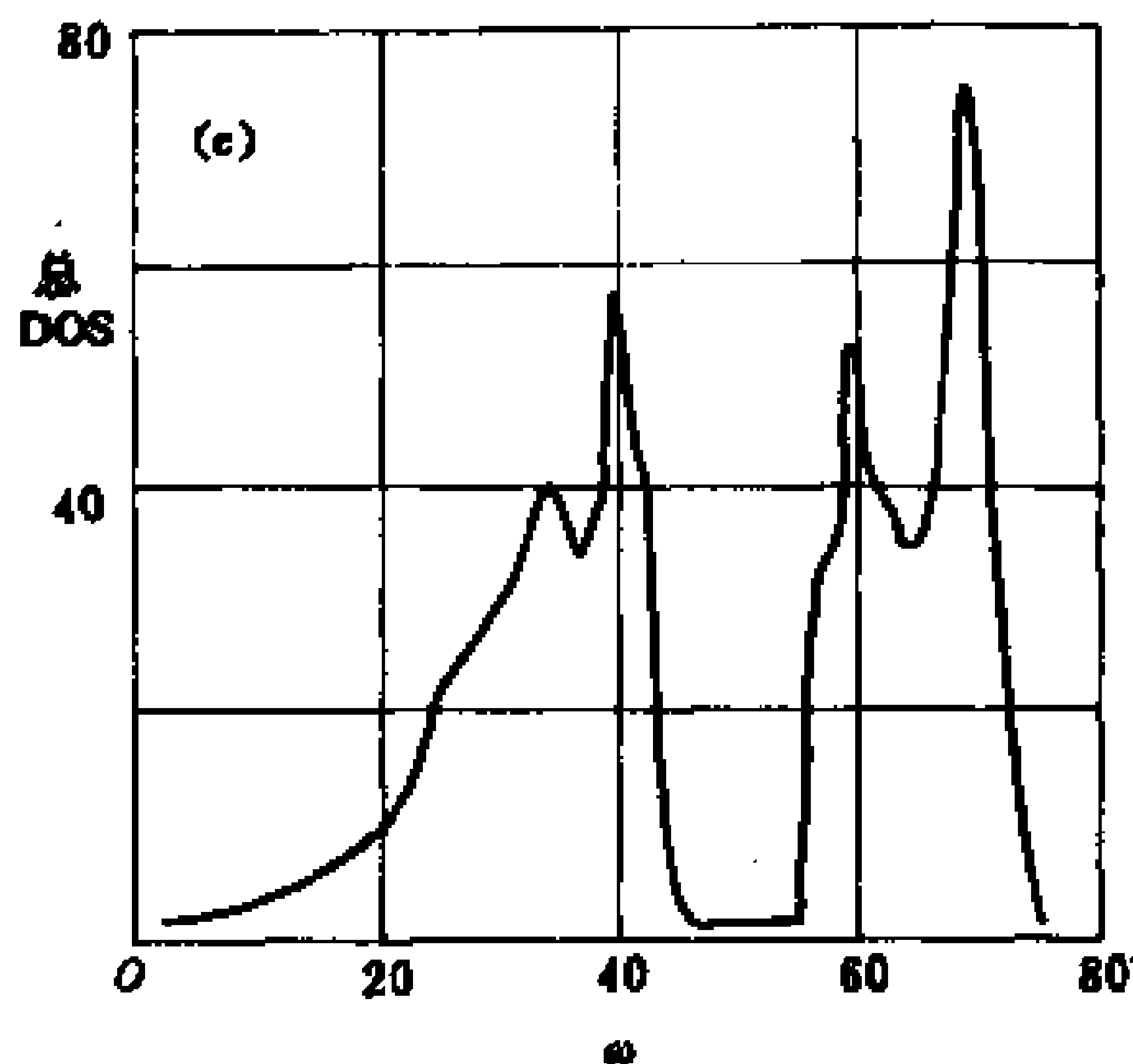


图 4-14　双原子 CsCl 点阵(R=0.2,ρ=0.5)的色散曲线(a,b,c)和状态密度曲线(d,e). ω 和 DOS 皆取相对单位

(a)[100]方向,(b)[110]方向,(c)[111]方向

(d)三个偏振模式的分状态密度,从下至上分别为低、中、高频正则模.

(e)总状态密度

程序 4-1　声子色散曲线与状态密度的计算

一、程序名:LATDYN

二、功能

输入原胞中的原子数,第一、第二最近邻力常数之比,以及双原子晶格的两种原子质量之比,计算体心立方结构的简单格子和

CsCl 结构的复式格子的声子色散曲线和状态密度曲线.

三、原理

1. 对于单原子体心立方点阵的简单格子，将输入的第一、第二最近邻力常数之比代入(4－49)式，计算沿[100]，[110]和[111]方向给定波矢 q_i 的动力学矩阵 $D(q_i)$，建立久期行列式(4－36). 解得在此三个方向对应各波矢 q_i 的特征频率. 对于上述三个方向，分别输出一组特征频率-波矢数据，供绘色散曲线图用. 对于每个方向，有三个频支，各对应于一种偏振模式. 按照(4－68)式，对于每一频支，分别计算各个偏振模式的分状态密度，然后按(4－69)式计算总状态密度. 输出分状态密度-频率和总状态密度-频率的数据供绘状态密度图用.

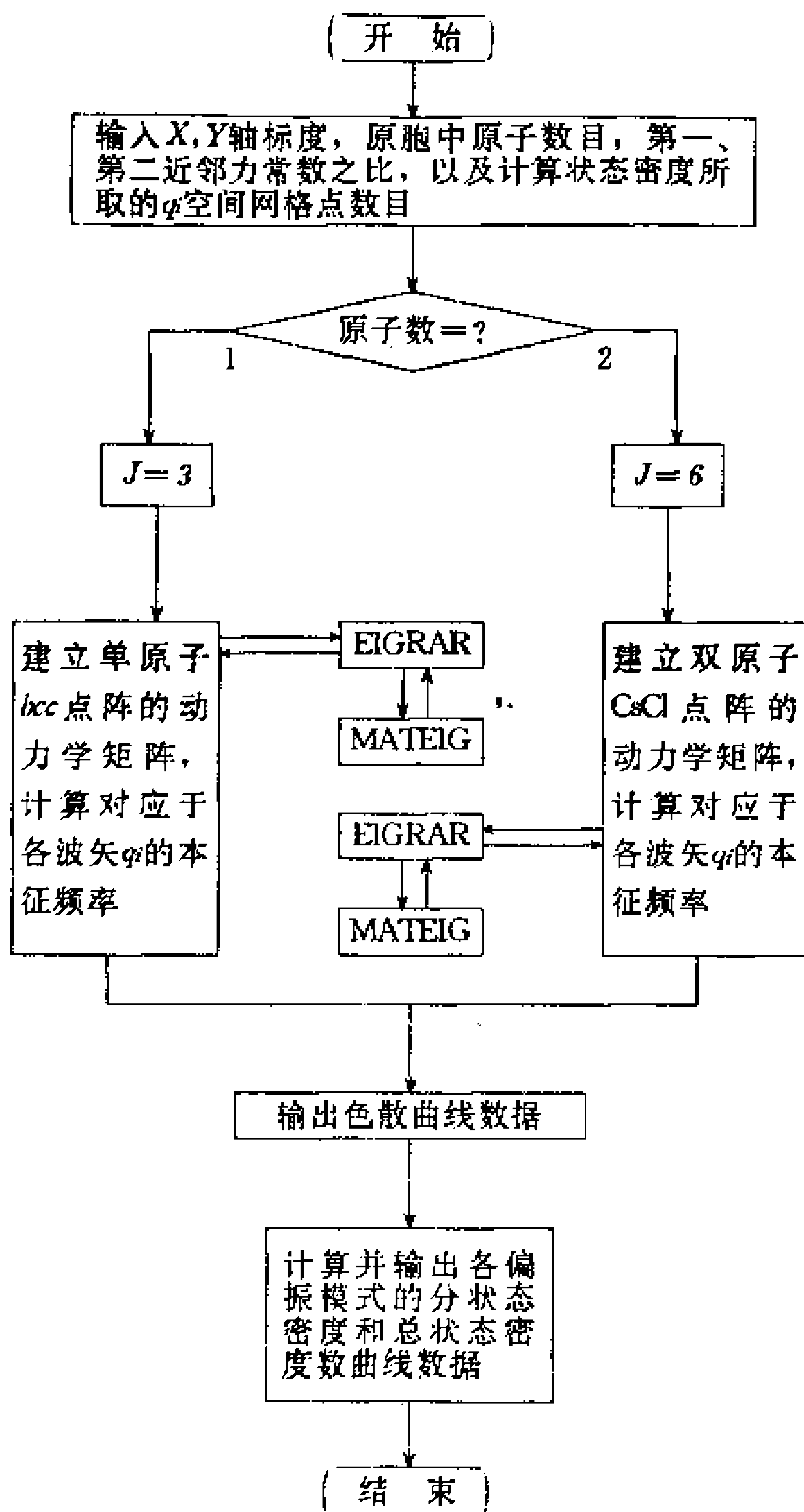
2. 对于双原子 CsCl 点阵的复式格子，采用与单原子体心立方点阵的简单格子的相同途径，计算并输出对于上述三个方向的色散曲线、分状态密度曲线和总状态密度曲线. 所不同的是要输入两种原子质量之比，动力学矩阵用(4-54)式代替(4-49)式. 由于是双原子复式格子，动力学矩阵是 6×6，而不象单原子简单格子那样是 3×3. 对于每个方向的状态密度有 6 个频支而不是 3 个.

四、流程图 4－1

五、变量说明

* 为输入变量；＋为输出变量.

IDCXSC*，IDCYSC*：所绘图形的横轴和纵轴的标度，取值大时，相应的图也大. 对于色散曲线($\omega-q$ 图)，取 2IDCXSC $=\frac{\pi}{a}$，IDCYSC$=\omega_{max}$. IDCYSC 应取 3 的倍数，以方便于作三个偏振模式的状态密度图. 通常取 IDCXSC＝25，IDCYSC＝75.


开 始
输入X,Y轴标度，原胞中原子数目，第一、第二近邻力常数之比，以及计算状态密度所取的q空间网格点数目
原子数=?
1
2
J=3
J=6
建立单原子bcc点阵的动力学矩阵，计算对应于各波矢qi的本征频率
EIGRAR
MATEIG
EIGRAR
MATEIG
建立双原子CsCl点阵的动力学矩阵，计算对应于各波矢qi的本征频率
输出色散曲线数据
计算并输出各偏振模式的分状态密度和总状态密度数曲线数据
结 束

流程图4－1

IATOMS*：固体物理学原胞中原子的数目. 对于单原子 *bcc* 结构为 1，对于双原子 CsCl 结构为 2.

R*：第二近邻和最近邻的原子间力常数之比. R≥0.

RO*：双原子晶格的两类原子质量之比 ρ. 1≥RO>0.

J：声子色散曲线的支数. J＝固体物理学原胞中原子数×维数. 所以，对于单原子 *bcc* 结构，J＝3；对于双原子 CsCl 结构，J＝6.

IDIR：立方格子的三个高对称方向，1 为[100]，2 为[110]，3 为[111].

INT1+：INT2+，INT3+：分别为在[100]，[110]和[111]方向波矢 q 取点的数目.

INTP：IDIR＝1，2，3 时，INTP 分别为 INT1，INT2，INT3.

K：K＝1，INTP：对 q 空间各网格点取点时的循环变量.

QX，QY，QZ：在 x，y，z 方向波矢 q 的分量. 单位为 $\frac{1}{a}$，a 是最近邻原子间距离，对于 CsCl 结构，最近邻原子是 Cs-Cl 原子.

W(IDIR，L，I)，WP(L)+：IDIR＝1，3；L＝1，J；I＝1，INTP. 是在 IDIR 方向，第 L 个频支，波矢为 q_i 的声子频率 ω，任意单位. 但对于三个方向的色散曲线，单位是相同的.

INT*：计算状态密度时所取的 q 空间网格点的标度.

IDOSXS+：色散曲线上的最高频率，也是画状态密度曲线(DOS-ω 图)时所取的横轴(ω 轴)上点的数目. 任意单位.

NW(L，I)，SUBDOS(I)+：L＝1，3，；I＝1，IDOSXS. 第 L 个频支的分状态密度，任意单位.

N(I)，TOTDOS+：I＝1，IDOSXS，对各频支求和后的总状态密度. 任意单位.

六、子程序说明

1. D1(IDIR，K，QX，QY，QZ，R，W，IFAIL)

建立单原子简单格子的动力学矩阵，并调用子程序 EIGRAR 和 MATEIG 求矩阵的特征值，得到沿 IDIR 方向，第 K 个波矢的特征频率 W. IFAIL 是动力学矩阵计算出错(产生负的本征频率)的标志参数. 出错时，IFAIL=1，程序中断运行.

2. D2(IDIR,K,QX,QY,QZ,R,RO,W,IFAIL)

D2 是用于建立双原子复式格子的动力学矩阵，其余部分皆与 D1 相同.

3. EIGRAR(H,EA,WK,N)和 MATEIG(N,H)

计算实对称矩阵的本征值的子程序，详细说明参见程序 3-1 ELWAVE.

七、计算实例

对于单原子体心立方简单格子，可取 IDCXSC=25，IDCYSC=75，IATOMS=1，INT=50，R=0.8，运行结果见图 4-13.

对于双原子 CsCl 点阵的复式格子，可取 IDCXSC=25，IDCYSC=75，IATOMS=2，INT=50，R=0.2，RO=0.5，运行结果示于图 4-14.

本程序采用人机对话方式，按屏幕提示以自由格式键入输入数据.

程序运行后产生如 OUT 的输出文件，记录输入参数备查. 程序还自动生成 CD1，CD2，CD3 和 SSD，TSD 共五个输出数据文件. 前三个分别记录[100]，[110]和[111]方向的色散曲线数据；后两个分别记录各偏振模式的分状态密度曲线和总状态密度曲线数据. 可供程序 7-2 PLTCV2 在屏幕上绘图并经打印机输出用. 对于单原子简单格子，CD1，CD2，CD3，SSD 每个文件皆有三条曲线的数据，TSD 只有一条. 对于双原子复式格子，CD1，CD2，CD3 每个文件皆有六条曲线的数据，SSD 有三条，TSD 只有一条.

运行指令：LATDYN OUT

八、源程序:LATDYN · FOR

```
                    PROGRAM LATDYN
      REAL N(200),NMAX,NW(6,200),NWMAX
      DIMENSION W(3,6,200),WP(6),SUBDOS(6)
      OPEN(1,FILE='DC1',STATUS='NEW')
      OPEN(2,FILE='DC2',STATUS='NEW')
      OPEN(3,FILE='DC3',STATUS='NEW')
      OPEN(4,FILE='SSD',STATUS='NEW')
      OPEN(5,FILE='TSD',STATUS='NEW')
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      IFAIL=0
      WRITE(*,10)
      WRITE(6,10)
10    FORMAT(20X,'* * * *   INPUT DATA    * * * *'/)
      PI=4.0*ATAN(1.0)
      WRITE(*,20)
20    FORMAT(1X,'INPUT THE SCALE OF THE Q AXIS ',
     /'OF THE DISPERSION CURVES:     IDCXSC = '\)
      READ(*,*) IDCXSC
      WRITE(6,30) IDCXSC
30    FORMAT(' THE SCALE OF THE Q AXIS OF THE ',
     /       'DISPERSION CURVES:     IDCXSC =',I3)
      WRITE(*,40)
40    FORMAT(1X,'INPUT THE SCALE OF THE W AXIS ',
     /'OF THE DISPERSION CURVES:     IDCYSC = '\)
      READ(*,*) IDCYSC
      WRITE(6,50) IDCYSC
50    FORMAT(1X,'THE SCALE OF THE W AXIS OF ',
     /'THE DISPERSION CURVES:     IDCYSC =',I3)
      WRITE(*,60)
60    FORMAT (' INPUT THE NUMBER OF THE ATOMS:'
     /           ,29X,'IATOMS = ',\)
      READ(*,*) IATOMS
      WRITE(6,70) IATOMS
70    FORMAT(1X,'THE NUMBER OF THE ATOMS:'
     /           ,30X,'IATOMS = ',I2)
```

```
      IF(IATOMS.EQ.0) GO TO 390
      WRITE(*,80)
80    FORMAT(1X,'INPUT THE SCALE OF THE MESH FOR '
     /   ,'THE DOS CALCULATION:            INT = '\)
      READ(*,*) INT
      WRITE(6,90) INT
90    FORMAT(1X,'THE SCALE OF THE MESH FOR THE '
     /   ,'DOS CALCULATION:            INT =',I3)
      WRITE(*,100)
100   FORMAT(' INPUT RATIO OF THE 2ND TO 1ST ',
     /'NEANEST NEIGHBOUR FORCE CONSTANTS:R = '\)
      READ(*,*) R
      WRITE(6,110) R
110   FORMAT(1X,'THE RATIO OF 2ND TO 1ST NEANEST ',
     /   'NEIGHBOUR FORCE CONSTANTS, R =',F4.2)
      IF(IATOMS.EQ.2) GO TO 140
      WRITE(*,120)
120   FORMAT(/9X,'* * * *   PROGRESS REPORT ABOUT '
     /          ,'CALCULATION   * * * *'/)
      WRITE(*,130)
130   FORMAT(' CALCULATE FOR A MONATOMIC bcc '
     /          ,'CRYSTAL LATTICE.')
      J=3
140   CONTINUE
      IF(IATOMS.EQ.1) GO TO 180
      J=6
      WRITE(*,150)
150   FORMAT(' INPUT THE RATIO OF ATOMIC '
     /          ,'MASSES:',30X,'RO = ',\)
      READ(*,*) RO
      WRITE(6,160) RO
160   FORMAT(' THE RATIO OF ATOMIC MASSES:'
     /          ,30X,' RO =',F4.2)
      WRITE(*,120)
      WRITE(*,170)
170   FORMAT(' CALCULATE FOR A DIATOMIC CsCl'
     /   ,' TYPE CRYSTAL LATTICE:')
180   CONTINUE
```

```
      WMAX=0.0
      INT1=IDCXSC * 2/IATOMS
      DO 200 K=1,INT1
      QX=FLOAT(K) * PI/FLOAT(INT1 * IATOMS)
      QY=0.0
      QZ=0.0
      IF(IATOMS.EQ.1)CALL D1(1,K,QX,QY,QZ,R,W,IFAIL)
      IF(IATOMS.EQ.2)CALL D2(1,K,QX,QY,QZ,R,RO,
     /                              W,IFAIL)
      IF(IFAIL.EQ.1) GO TO 390
      IF(WMAX.LT.W(1,J,K)) WMAX=W(1,J,K)
200   CONTINUE
      INT2=IFIX(FLOAT(IDCXSC) * SQRT(2.0))
      DO 210 K=1,INT2
      QX=FLOAT(K) * PI * 0.5/FLOAT(INT2)
      QY=QX
      QZ=0.0
      IF(IATOMS.EQ.1)CALL D1(2,K,QX,QY,QZ,R,W,IFAIL)
      IF(IATOMS.EQ.2)CALL D2(2,K,QX,QY,QZ,R,RO,
     /                              W,IFAIL)
      IF(IFAIL.EQ.1) GO TO 390
      IF(WMAX.LT.W(2,J,K)) WMAX=W(2,J,K)
210   CONTINUE
      INT3=IFIX(FLOAT(IDCXSC) * SQRT(3.0) * 2.0
     /            /FLOAT(IATOMS))
      DO 220 K=1,INT3
      QX=FLOAT(K) * PI/FLOAT(INT3 * IATOMS)
      QY=QX
      QZ=QX
      IF(IATOMS.EQ.1)CALL D1(3,K,QX,QY,QZ,R,W,IFAIL)
      IF(IATOMS.EQ.2)CALL D2(3,K,QX,QY,QZ,R,RO,
     /                              W,IFAIL)
      IF(IFAIL.EQ.1) GO TO 390
      IF(WMAX.LT.W(3,J,K)) WMAX=W(3,J,K)
220   CONTINUE
      DO 240 IDIR=1,3
      IF(IDIR.EQ.1) INTP=INT1
      IF(IDIR.EQ.2) INTP=INT2
```

```
      IF(IDIR.EQ.3) INTP=INT3
      WRITE(IDIR,250) INTP
      DO 240 I=1,INTP
      DO 230 L=1,J
      WP(L)=W(IDIR,L,I)*FLOAT(IDCYSC-1)/WMAX
230   CONTINUE
240   WRITE(IDIR,260) FLOAT(I),(WP(L),L=1,J)
250   FORMAT(1X,I5)
260   FORMAT(1X,F4.0,6(1X,F7.3))
      CLOSE(1)
      CLOSE(2)
      CLOSE(3)
      WRITE(*,270)
270   FORMAT (1X,'CALCULATION OF DISPERSION'
     /          ,' CURVES FINISHES !  ')
      WRITE(*,300)
300   FORMAT(' CALCULATE THE DENSITY OF ',
     /          ,'STATES.'/'   WAITTING ... ')
      DO 310 IWINTP=1,200
      N(IWINTP)=0.0
      DO 310 I=1,6
      NW(I,IWINTP)=0.0
310   CONTINUE
      IDOSXS=0
      INTD=INT/IATOMS
      DO 320 KX=1,INTD
      QX=FLOAT(KX)*PI/FLOAT(INT)
      LIM=KX
      IF (KX.GT.INT/2) LIM=INT-KX
      DO 320 KY=1,LIM
      QY=FLOAT(KY)*PI/FLOAT(INT)
      DO 320 KZ=1,KY
      QZ=(FLOAT(KZ)-0.5)*PI/FLOAT(INT)
      IF(IATOMS.EQ.1)CALL D1(1,1,QX,QY,QZ,R,W,IFAIL)
      IF(IATOMS.EQ.2)CALL D2(1,1,QX,QY,QZ,R,RO,
     /                              W,IFAIL)
      IF(IFAIL.EQ.1) GO TO 390
      WT=1.0
```

```
      IF (KY.EQ.LIM.OR.KX.EQ.INTD) WT=0.5
      DO 320 I=1,J
      W(1,I,1)=FLOAT(IDCYSC-1) * W(1,I,1)/WMAX
      IWINT=IFIX(W(1,I,1))
      IF (IDOSXS.LT.(IWINT+2)) IDOSXS=IWINT+2
      WFRAC=W(1,I,1)-FLOAT(IWINT)
      NW(I,IWINT+1)=NW(I,IWINT+1)+(1.0-WFRAC) * WT
      NW(I,IWINT+2)=NW(I,IWINT+2)+WFRAC * WT
320   CONTINUE
      NWMAX=0.0
      NMAX=0.0
      DO 340 IWINT=1,200
      DO 330 I=1,3
      IF (IATOMS.EQ.2)
     /  NW(I,IWINT)=NW(I,IWINT)+NW(I+3,IWINT)
      N(IWINT)=N(IWINT)+NW(I,IWINT)
      IF(NWMAX.LT.NW(I,IWINT))NWMAX=NW(I,IWINT)
330   CONTINUE
      IF (NMAX.LT.N(IWINT)) NMAX=N(IWINT)
340   CONTINUE
      IDOSXS=IDOSXS+2
      WRITE(4,250) IDOSXS
      DO 360 I=1,IDOSXS
      INTD=IDCYSC/3
      DO 350 L=1,3
      SUBDOS(L)=NW(L,I+1) * FLOAT(INTD)/NWMAX
     /                +1.0+FLOAT(INTD * (L-1))
350   IF(SUBDOS(L).LT.0)SUBDOS(L)=(-1.0) * SUBDOS(L)
      WRITE(4,260) FLOAT(I),(SUBDOS(L),L=1,3)
360   CONTINUE
      WRITE(5,250) IDOSXS
      DO 370 I=1,IDOSXS
      TOTDOS=N(I+1) * FLOAT(IDCYSC)/NMAX+1.0
      WRITE(5,260) FLOAT(I),TOTDOS
370   CONTINUE
      CLOSE(4)
      CLOSE(5)
      WRITE( * ,380)
```

```
380   FORMAT(1X,'CALCULATION OF DENSITIES OF '
     / ,'STATES FINISHES ! ')
390   CONTINUE
      CLOSE(6)
      STOP
      END
         SUBROUTINE D1(IDIR,K,QX,QY,QZ,R,W,IFAIL)
      DIMENSION W(3,6,200),D(3,3),S(3),C(3),
     /              W2(3),WKSPC(3)
      C(1)=COS(QX)
      C(2)=COS(QY)
      C(3)=COS(QZ)
      S(1)=SIN(QX)
      S(2)=SIN(QY)
      S(3)=SIN(QZ)
      DIAG=1.0+0.75*R-C(1)*C(2)*C(3)
      D(1,1)=DIAG-0.75*R*COS(2.0*QX)
      D(2,2)=DIAG-0.75*R*COS(2.0*QY)
      D(3,3)=DIAG-0.75*R*COS(2.0*QZ)
      D(1,2)=S(1)*S(2)*C(3)
      D(2,3)=C(1)*S(2)*S(3)
      D(3,1)=S(1)*C(2)*S(3)
      D(2,1)=D(1,2)
      D(3,2)=D(2,3)
      D(1,3)=D(3,1)
      CALL EIGRAR(D,W2,WKSPC,3)
      DO 10 I=1,3
      IF(ABS(W2(I)).LT.0.00001) W2(I)=0.0
      IF(W2(I).LT.0.0) GO TO 20
      W(IDIR,I,K)=SQRT(W2(I))
10    CONTINUE
      RETURN
20    WRITE(*,30)
      WRITE(6,30)
30    FORMAT (1X,'SUBROUTINE D1 PRODUCES '
     /            ,'NEGATIUE FREQUENCY')
      IFAIL=1
      RETURN
```

```
      END
        SUBROUTINE D2(IDIR,K,QX,QY,QZ,R,RO,W,IFAIL)
      DIMENSION W(3,6,200),D(6,6),S(3),C(3),
     /               W2(6),WKSPC(6)
      C(1)=COS(QX)
      C(2)=COS(QY)
      C(3)=COS(QZ)
      S(1)=SIN(QX)
      S(2)=SIN(QY)
      S(3)=SIN(QZ)
      ROOTRO=SQRT(RO)
      DO 10 I=1,6
      DO 10 J=1,6
      D(I,J)=0.0
10    CONTINUE
      D(1,1)=ROOTRO*(1.0+0.75*R-0.75*R*COS(2.0*QX))
      D(2,2)=ROOTRO*(1.0+0.75*R-0.75*R*COS(2.0*QY))
      D(3,3)=ROOTRO*(1.0+0.75*R-0.75*R*COS(2.0*QZ))
      D(4,4)=(1.0+0.75*R-0.75*R*COS(2.0*QX))/ROOTRO
      D(5,5)=(1.0+0.75*R-0.75*R*COS(2.0*QY))/ROOTRO
      D(6,6)=(1.0+0.75*R-0.75*R*COS(2.0*QZ))/ROOTRO
      DO 20 I=1,3
      D(I,I+3)=-C(1)*C(2)*C(3)
      D(I+3,I)=D(I,I+3)
20    CONTINUE
      D(1,5)=S(1)*S(2)*C(3)
      D(1,6)=S(1)*C(2)*S(3)
      D(2,6)=C(1)*S(2)*S(3)
      D(5,1)=D(1,5)
      D(2,4)=D(1,5)
      D(4,2)=D(1,5)
      D(6,1)=D(1,6)
      D(3,4)=D(1,6)
      D(4,3)=D(1,6)
      D(6,2)=D(2,6)
      D(3,5)=D(2,6)
      D(5,3)=D(2,6)
      CALL EIGRAR(D,W2,WKSPC,6)
```

```
      DO 30 I=1,6
      IF (ABS(W2(I)).LT.0.00001) W2(I)=0.0
      IF (W2(I).LT.0.0) GO TO 40
      W(IDIR,I,K)=SQRT(W2(I))
30    CONTINUE
      RETURN
40    WRITE(*,50)
50    FORMAT(1X,' SUBROUTINE D2 PRODUCES '
     /        ,'NEGATIVE FREQUENCY')
      IFAIL=1
      RETURN
      END
        SUBROUTINE EIGRAR(H,EA,WK,N)
      DIMENSION H(N,N),EA(N),WK(N)
      CALL MATEIG(N,H)
      DO 10 I=1,N
      EA(I)=H(I,I)
10    CONTINUE
      DO 30 J=1,N-1
      DO 20 K=J+1,N
      IF((EA(J)-EA(K)).LE.0.0) GO TO 20
      WK(J)=EA(J)
      EA(J)=EA(K)
      EA(K)=WK(J)
20    CONTINUE
30    CONTINUE
      RETURN
      END
        SUBROUTINE MATEIG(N,H)
      DIMENSION H(N,N)
      E=0.1E-5
      CONSTF=FLOAT(N)
      IN=0
      ANORM=0.0
      DO 20 J=1,N
      DO 10 I=1,N
      IF((J-I).EQ.0) GO TO 10
      ANORM=ANORM+H(I,J)*H(I,J)
```

```
10    CONTINUE
20    CONTINUE
      ANORM=SQRT(ANORM)
      FNORM=ANORM * E
30    ANORM=ANORM/CONSTF
40    DO 80 IQ=2,N
      DO 80 IP=1,IQ-1
      IF((ABS(H(IP,IQ))-ANORM).LE.0.0)GOTO 80
      IN=1
      UH=-H(IP,IQ)
      VH=(H(IP,IP)-H(IQ,IQ))/2.0
      WH=UH/(SQRT(UH * UH+VH * VH))
      IF (VH.LT.0.0) WH=-WH
      SNN=WH/(SQRT(2.0 *(1.0+SQRT(1.0-WH * WH))))
      SNN2=SNN * SNN
      CSN=SQRT(1.0-SNN2)
      DO 60 I=1,N
      IF ((I-IP).EQ.0) GO TO 50
      IF ((I-IQ).EQ.0) GO TO 50
      B=H(I,IP) * CSN-H(I,IQ) * SNN
      H(I,IQ)=H(I,IP) * SNN+H(I,IQ) * CSN
      H(I,IP)=B
50    CONTINUE
60    CONTINUE
      CSN2=CSN * CSN
      STC=SNN * CSN
      HPP=H(IP,IP) * CSN2+H(IQ,IQ) * SNN2
     /      -2.0 * H(IP,IQ) * STC
      HQQ=H(IP,IP) * SNN2+H(IQ,IQ) * CSN2
     /      +2.0 * H(IP,IQ) * STC
      H(IP,IQ)=(H(IP,IP)-H(IQ,IQ)) * STC
     /        +H(IP,IQ) * (CSN2-SNN2)
      H(IQ,IP)=H(IP,IQ)
      H(IP,IP)=HPP
      H(IQ,IQ)=HQQ
      DO 70 I=1,N
      H(IP,I)=H(I,IP)
70    H(IQ,I)=H(I,IQ)
```

```
80    CONTINUE
      IF((IN-1).NE.0) GO TO 90
      IN=0
      GO TO 40
90    IF((ANORM-FNORM).GT.0.0) GO TO 30
      RETURN
      END
```

参考文献

[1] J. Callaway, Quantun Theory of the Solid State, Academic Press, New York, 1976.

[2] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Oxford Univ. Press, Oxford, 1954.

[3] 方俊鑫、陆栋主编，固体物理学(上册)，上海科技出版社，1980.

[4] G. J. Keeler, Simulation of Phonon Dispersion Curves and Density of States, in Physics programs, Edited by A. D. Boardman, John Wiley & Sons Ltd., 1980.

[5] R. J. Elliott, A. F. Gibson, An Introduction to Solid State Physics and its Applications, Barnes and Noble, New York, 1974.

[6] 黄昆原著，韩汝琦改编，固体物理学，高等教育出版社，1988.

第五章　固体的能带和电子密度分布

固体由大量原子组成，每个原子包含一个原子核和许多电子，因此固体是多粒子体系. 对固体的研究归结为处理多体问题. 为了把多体问题简化为单电子问题，要引入近似条件，这就是熟知的能带论的三个前提：第一，绝热近似. 考虑到原子核(或离子实)的质量比电子大得多，离子运动速度慢，在讨论电子运动时，可以认为离子是固定在瞬时的位置上. 这样，多种粒子的多体问题就简化成多电子问题. 第二，平均场近似. 把多电子问题简化成单电子问题，即认为固体中的每个电子是在固定的离子势场以及其它电子的平均场中运动. 第三，周期场近似. 认为所有离子的势场和其它电子的平均场是周期性势场. 这样一来，问题就简化为求解一个电子在周期场中运动的单电子薛定谔(Shrödinger)方程.

现已发展了许多计算固体电子态的方法，其一般作法是：把表征晶体电子态的波函数，用一组基函数展开，然后代入单电子薛定谔方程，确定展开式的系数所必须满足的久期方程，由此求得能量本征值. 再对每个本征值确定本征矢，即相应的波函数展式的系数. 在不同的方法中，选择了不同的基函数集合和晶体势场的表示式. 实际晶体的能带计算，必须借助计算机实现. 所以晶体能带结构的计算是十分繁重的工作.

本章通过计算电子能带结构，帮助读者掌握能带结构计算中使用的基本方法.

§ 5.1 具有各种形式周期势场的一维晶体能带的计算

对于晶格常数为 a 的一维单原子链，其单电子薛定谔方程是

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\psi(x) \qquad (5-1)$$

如采用原子单位，其能量单位为里德伯(Ryd)，距离单位为玻尔半径(Bohr)，取 $\hbar=1$，电子质量 $m=\frac{1}{2}$. 方程(5－1)成为

$$\left[-\frac{d^2}{dx^2}+V(x)\right]\psi(x)=E\psi(x) \qquad (5-2)$$

式中 $V(x)$ 是以晶格周期 a 为周期的势场，即 $V(x)=V(x+na)$，n 为整数.

由布洛赫(Bloch)定理知道，在晶体周期场中运动的电子，其单电子波函数是 Bloch 波，亦即

$$\psi(x)=\exp(ikx)u_k(x) \qquad (5-3)$$

将(5－3)式代入(5－1)式，得到

$$-\frac{d^2u_k(x)}{dx^2}-2ik\frac{du_k(x)}{dx}+[k^2+V(x)]u_k(x)=Eu_k(x)$$

$$(5-4)$$

下面用线性变分法求解方程(5－4).

5.1.1 变分法

首先介绍线性变分法的一般原理.

一、变分原理

将体系哈密顿(Hamiltonian)算符 $\hat{H}$ 的本征值按由小到大的次序排列成 $E_0, E_1, \cdots E_n \cdots$；与其对应的本征波函数为 $\psi_0, \psi_1, \cdots \psi_n$

…. 此本征函数的集合$\{\psi_n\}$是一个完备的正交归一系，于是有：

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n. \tag{5-5}$$

设ψ是任意一个归一化的波函数，可将ψ用完备系$\{\psi_n\}$展开，即有

$$\psi = \sum_n c_n\psi_n \tag{5-6}$$

体系在ψ所描写状态的能量平均值为

$$\langle E\rangle = \int \psi^* \hat{H}\psi d\tau \tag{5-7}$$

将(5－6)代入(5－7)式，得

$$\langle E\rangle = \sum_{m,n} c_m^* c_n \int \psi_m^* \hat{H}\psi_n d\tau = \sum_{m,n} c_m^* c_n E_n \int \psi_m^* \psi_n d\tau$$

$$= \sum_{m,n} c_m^* c_n E_n \delta_{mn} = \sum_m |c_m|^2 E_m \tag{5-8}$$

E_0是体系的基态能量，所以$E_0 < E_m (m=1,2,\cdots)$. 若将(5－8)式中的E_m都用E_0代替，则有如下的不等式：

$$\langle E\rangle \geqslant E_0 \sum_m |c_m|^2 \tag{5-9}$$

$|c_m|^2$是体系处于ψ_m态的几率. 由于ψ的归一性(即$\sum_m |c_m|^2 = 1$)，(5－9)式可以进一步写为

$$\langle E\rangle \geqslant E_0 \tag{5-10}$$

将(5－7)式代入上式，得到

$$E_0 \leqslant \int \psi^* \hat{H}\psi d\tau \tag{5-11}$$

如果波函数ψ不是归一化的，则(5－7)式应写为

$$\langle E\rangle = \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \tag{5-12}$$

因而(5－11)式随之为

$$E_0 \leqslant \frac{\int \psi^* \hat{H}\psi d\tau}{\int \psi^* \psi d\tau} \tag{5-13}$$

(5－11)和(5－13)两式中的等号只有当波函数 ψ 是体系的基态波函数 ψ_0 时才成立. 从这两式可知，用任意波函数 ψ 算出的算符 $\hat{H}$ 的平均值给出体系基态能量 E_0 的上限. 如果我们选取很多不同的波函数 ψ，用它们算出 $\hat{H}$ 的平均值，则这些平均值中最小的一个最接近于 E_0，相应的波函数最接近于基态波函数.

二、用变分法求解薛定谔方程

变分法是用数值方法计算晶体的能带结构时最常采用的方法. 将一个体系的波函数作为一组变分参量 $c_1, c_2, \cdots\cdots c_i, \cdots\cdots c_N$ 的函数，即

$$\psi = \psi(x, c_1, \cdots c_i \cdots c_N) \tag{5－14}$$

式中 x 代表体系的全部坐标. 按变分原理，波函数应使 $\langle E\rangle$ 取极值，即 $\delta\langle E\rangle = 0$. 于是从(5－12)式得到

$$\sum_i \frac{\partial\langle E\rangle}{\partial c_i}\delta c_i = 0 \tag{5－15}$$

由于 δc_i 是任意的，所以

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial c_i} = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots N) \tag{5－16}$$

这就是 $\{c_i\}$ 所满足的方程组. 将由此确定的一组 $\{c_i\}$ 代入(5－14)式，就得到了真实波函数的最好估计值.

可将未知波函数 ψ 写成一组基函数 $\{\chi_l\}$ 的线性组合

$$\psi(x) = \sum_{l=1}^{N} c_l \chi_l(x) \tag{5－17}$$

取组合系数 $\{c_l\}$ 作为变分参量. 通常将基函数 $\{\chi_l\}$ 选成是正交归一的，即满足

$$\int \chi_l(x)\chi_m(x)dx = \begin{cases} 1 & \text{当 } l = m \\ 0 & \text{当 } l \neq m \end{cases} \tag{5－18}$$

当 $N\to\infty$ 时，(5－17)式接近薛定谔方程的精确解，但实际上只能对有限级数求和. 当级数项数 N 选的足够多，由于切断带来

的误差就可忽略.

由(5—12)式可知

$$\langle E\rangle=\frac{\int\psi^*(x)\hat{H}\psi(x)dx}{\int\psi^*(x)\psi(x)dx} \tag{5-19}$$

将(5—17)式代入(5—19)式,得到

$$\langle E\rangle\int\sum_{l=1}^{N}c_l^*\chi_l^*(x)\sum_{m=1}^{N}c_m\chi_m(x)dx$$

$$=\int\sum_{l=1}^{N}c_l^*\chi_l^*(x)\hat{H}\sum_{m=1}^{N}c_m\chi_m(x)dx \tag{5-20}$$

由于 $\chi_l(x)$的正交性,上式成为

$$\langle E\rangle\sum_{l=1}^{N}c_l^*c_l=\sum_{l=1}^{N}\sum_{m=1}^{N}c_l^*c_mH_{lm} \tag{5-21}$$

式中

$$H_{lm}=\int\chi_l^*(x)\hat{H}\chi_m(x)dx \tag{5-22}$$

对 c_l^* 取偏导,从(5—21)式得到

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial c_l^*}\sum_{l=1}^{N}c_l^*c_l+\langle E\rangle c_l=\sum_{m=1}^{N}c_mH_{lm} \tag{5-23}$$

根据变分原理,满足薛定谔方程的解的 c_l 值,出现在

$$\frac{\partial\langle E\rangle}{\partial c_l^*}=0 \tag{5-24}$$

处,所以(5—23)式成为

$$\sum_{m=1}^{N}c_mH_{lm}=\langle E\rangle c_l\quad(l=1,2,\cdots N) \tag{5-25}$$

此式构成一个 N 维线性齐次方程组. 其有不完全为零的解的条件是关于$\{c_l\}$的系数行列式为零,即

$$\begin{vmatrix} H_{11}-\langle E\rangle & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1N} \\ H_{21} & H_{22}-\langle E\rangle & H_{23} & \cdots & \cdots \\ \vdots & & & & \vdots \\ H_{N1} & & & & H_{NN}-\langle E\rangle \end{vmatrix}=0 \tag{5-26}$$

按此方程，$\langle E\rangle$有 N 个根，这些根可以用标准的数值计算方法得到.

解久期行列式(5－26)式所得到的$\langle E\rangle$的根中最小的一个就是体系基态能量的上限，也是所算得的基态能量的最接近值. 将这个最小$\langle E\rangle$的值代入(5－25)式，求得一组 c_l，将这组 c_l 代入(5－17)式定出的 ψ，就是对应的近似基态波函数.

由上面讨论可知，基函数组 $\chi(x)$与哈密顿 H(主要是电子势能部分)的选取，对计算结果影响很大，也直接决定着计算工作量的大小.

在解定态问题的近似方法中，变分法应用最广. 在计算步骤上，特别是求基态能量时，变分法较为简单. 变分法的缺点是难于估计近似的程序，也很难计算高级近似.

5.1.2　基函数的选择

应用变分法，需要选择一组合适的基函数. 由 Bloch 定理知道，方程(5－3)中的 $u_k(x)$是以晶格常数 a 为周期的函数，因此可用傅里叶级数展开为

$$u_k(x) = \sum_{l=-N}^{N} c_l \exp(iK_l x) \qquad (5-27)$$

系数 c_l 一般为复数；K_l 是倒格矢，在一维单原子链情形，它等于 $\frac{2\pi}{a}l$(l 取整数). (5－27)式中的$\{\exp(iK_l x)\}$就是所选的基函数.

势能 $V(x)$也是周期性的，故也可用傅里叶级数展开为

$$V(x) = \sum_{j=-N}^{N} f_j \exp(iK_j x) \qquad (5-28)$$

(倒格矢 $K_j=\frac{2\pi}{a}j$，j 为整数)

许多晶体具有“反演中心”，如选反演中心为坐标原点，则 $V(x)=V(-x)$，由于对称性使计算量大大减少. 因为 $\cos(ax)=\cos(-ax)$和 $\sin(ax)=-\sin(-ax)$，故选反演中心作原点使所有展

开式的正弦项系数为 0，并有

$$f_j = f_{-j} = \frac{d_j}{2} \tag{5-29}$$

所有 f_j 均为实数.

将(5－28)式代入单电子薛定谔方程(5－4)，则可将该方程中的哈密顿算符写成如下形式：

$$\begin{aligned}\hat{H} &= -\frac{d^2}{dx^2} - 2ik\frac{d}{dx} + k^2 + V(x) \\ &= -\frac{d^2}{dx^2} - 2ik\frac{d}{dx} + k^2 + \sum_{j=-N}^{N} f_j \exp(iK_j x)\end{aligned} \tag{5-30}$$

将上述哈密顿和平面波型基函数代入(5－22)式，得到

$$H_{lm} = \frac{1}{a}\int_0^a \exp\left(\frac{-i2\pi lx}{a}\right)\left[\frac{4\pi^2 m^2}{a^2} + \frac{4\pi mk}{a} + k^2 + \sum_{j=-N}^{N} f_j \exp\left(\frac{i2\pi jx}{a}\right)\right]\cdot\exp\left(\frac{i2\pi mx}{a}\right)dx \tag{5-31}$$

由于基函数的正交性，(5－31)式成为

$$H_{lm} = \begin{cases} f_{l-m} & (l \neq m) \\ \left(k + \dfrac{2\pi m}{a}\right)^2 + f_0 & (l = m) \end{cases} \tag{5-32}$$

从(5－29)和(5－32)式，可写出哈密顿矩阵表示式：

$$H = \begin{bmatrix} \left(k-\frac{2N\pi^2}{a}\right)+\frac{d_0}{2} & \cdots & \cdots & \cdots & \frac{d_{2N}}{2} \\ \vdots & \left(k-\frac{2\pi}{a}\right)^2+\frac{d_0}{2} & \frac{d_1}{2} & \frac{d_2}{2} & \vdots \\ \vdots & \frac{d_1}{2} & k^2+\frac{d_0}{2} & \frac{d_1}{2} & \vdots \\ \vdots & \frac{d_2}{2} & \frac{d_1}{2} & \left(k+\frac{2\pi}{a}\right)^2+\frac{d_0}{2} & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \\ \frac{d_{2N}}{2} & & & & \left(k+\frac{2N\pi}{a}\right)^2+\frac{d_0}{2} \end{bmatrix} \tag{5-33}$$

至此，电子能带结构计算归结为求哈密顿矩阵（5—33）式的特征根．对于动量 $\hbar k$ 一定的电子，其波函数即为该特征根相应的特征向量．关于计算矩阵的特征值和特征向量的方法，可参看附录 I．

5.1.3 周期势

在晶体中，电子在周期势场中运动，此周期势是电子同所有原子核和所有其它电子的库仑相互作用产生的．图 5-1 给出了四种不同形式的一维周期势．势场的周期是 a．由于原点是反演中心，有 $V(x)=V(-x)$，故只需要在 $0\leqslant x\leqslant\frac{a}{2}$ 范围内取势场的值．

程序 5-1 ENGBND 中可采用的周期势有五种，它们是：

1．矩形势（图 5-1(a)）

矩形的高度为 V_0，宽度为 b，，势的周期为 a．

$$V(x)=\begin{cases}0 & 0\leqslant x<\left(\frac{a}{2}-\frac{b}{2}\right)\\ V_0 & \left(\frac{a}{2}-\frac{b}{2}\right)<x\leqslant\frac{a}{2}\end{cases}\qquad(5-34)$$

将 $V(x)$ 进行傅里叶展开，其余弦项各项系数为

$$\begin{cases}d_0=\dfrac{2bV_0}{a}\\ d_j=2V_0\cos(j\pi)\cdot\sin\left(\dfrac{jb\pi}{a}\right)/j\pi\end{cases}\qquad(5-35)$$

$$(j=-N,-N+1,\cdots N)$$

2．锯齿势．（图 5-1(b)）

锯齿高度为 V_0，宽度为 a，势的周期也是 a．

$$V(x)=\begin{cases}2V_0\dfrac{x}{a} & 0<x<\dfrac{a}{2}\\ V_0 & x=\dfrac{a}{2}\end{cases}\qquad(5-36)$$

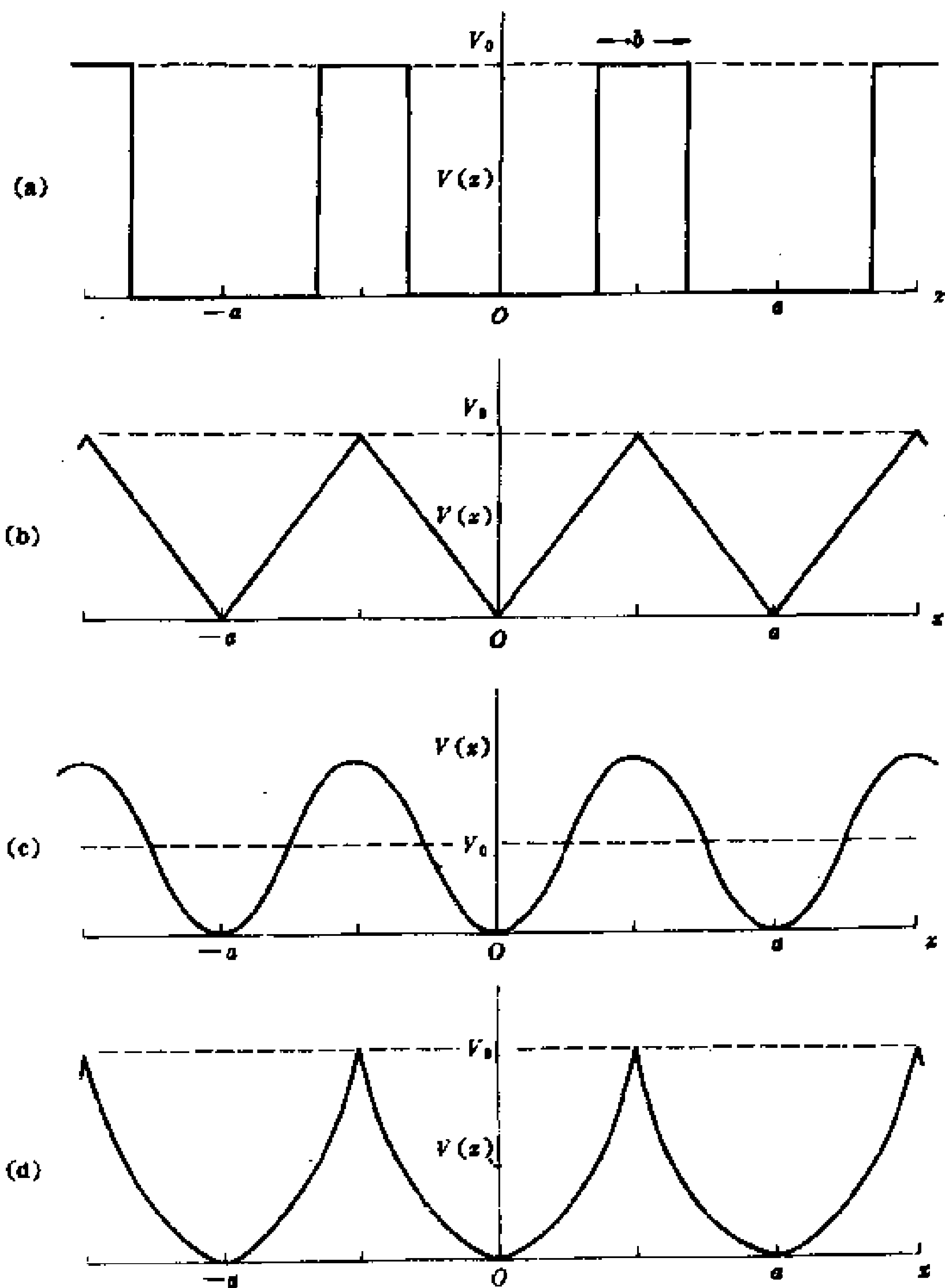


图 5-1　周期势的选择

(*a*)矩形势　(*b*)锯齿势

(*c*)余弦势　(*d*)谐振子势

$$\begin{cases} d_0 = V_0 \\ d_j = 2V_0(\cos j\pi - 1.0)/(j\pi)^2 \end{cases} \qquad (5-37)$$

3. 余弦势(图 5-1(*c*))

势的高度为 V_0,周期为 a.

$$V(x) = V_0\left[1 - \cos\left(\frac{2\pi x}{a}\right)\right] \qquad (5-38)$$

$$\begin{cases} d_0 = 2V_0 \\ d_1 = -V_0 \end{cases} \qquad (5-39)$$

4. 谐振子势(图 5-1(*d*))

势的高度为 V_0,周期为 a.

$$V(x) = \begin{cases} 4V_0\dfrac{x^2}{a^2} & 0 < x < \dfrac{a}{2} \\ V_0 & x = \dfrac{a}{2} \end{cases} \qquad (5-40)$$

$$\begin{cases} d_0 = 4V_0a^2/6.0 \\ d_j = 4V_0a^2\cos(j\pi)/(j\pi)^2 \end{cases} \qquad (5-41)$$

5. 插入势

周期为 a,在半周期($0 < x \leqslant \frac{a}{2}$)内,任选 N 个点 $x_i(i=1,2,\cdots,N)$,给每一个点处的势任意赋予一个值 $V_i(i=1,2,\cdots,N)$,则可用线性插入法计算此半周期内,所有位置的势 $V(x)$,而给另半周期的各点,对称地赋予相应的势值.此势的傅里叶系数可用数值方法计算.

5.1.4 有效质量

当我们用波包来描述晶体中电子的运动(即将电子看作准经典粒子)时,如引入有效质量的概念,就会使得关于输运过程的研究变得十分简便.

一、在外力作用下状态的变化和准动量

设晶体中一电子的波矢为 $\boldsymbol{k}$,运动速度为 $\boldsymbol{v}_k$,如果有外力 $\boldsymbol{F}$ 作

用在此电子上，在 dt 时间内，外力对电子作的功为

$$\boldsymbol{F} \cdot \boldsymbol{v}_k dt \tag{5-42}$$

此电子的能量也相应变化. 由于电子能量 $E(\boldsymbol{k})$决定于波矢 $\boldsymbol{k}$，故在此外力作用下，$\boldsymbol{k}$ 也相应变化，设其改变量为 $d\boldsymbol{k}$. 根据功能原理，有

$$d\boldsymbol{k} \cdot \nabla_k E = \boldsymbol{F}\boldsymbol{v}_k dt \tag{5-43}$$

由波包理论知道

$$\nabla_k E = \hbar \boldsymbol{v}_k \tag{5-44}$$

将(5－44)式代入(5－43)式，有

$$\left(\hbar \frac{d\boldsymbol{k}}{dt} - \boldsymbol{F}\right) \cdot \boldsymbol{v}_k = 0 \tag{5-45}$$

从上式可知，在平行于 $\boldsymbol{v}_k$ 的方向，$\hbar \dfrac{d\boldsymbol{k}}{dt}$与 $\boldsymbol{F}$ 的分量是相等的. 当外力 $\boldsymbol{F}$ 与速度垂直时，就不能再用功能原理来讨论电子运动状态的变化，但可证明，在垂直速度的方向，$\hbar \dfrac{d\boldsymbol{k}}{dt}$和 $\boldsymbol{F}$ 的分量也相等，故下面的等式成立

$$\frac{d}{dt}(\hbar \boldsymbol{k}) = \boldsymbol{F} \tag{5-46}$$

(5－46)式是有外力作用时运动状态变化的基本公式. 例如，在恒定外电场($\boldsymbol{F} = -e\boldsymbol{\varepsilon}$)作用下，电子在 $\boldsymbol{k}$ 空间做匀速运动. (5－46)式和牛顿定律具有相似的形式，其中 $\hbar\boldsymbol{k}$ 取代了经典力学中的动量. 在准经典运动中，以及在一些其它方面，$\hbar\boldsymbol{k}$ 具有类似于动量的性质，因此常称为准动量. 但要注意，布洛赫波并不是自由电子动量算符的本征态.

二、加速度和有效质量

晶体中电子准经典运动有两个基本关系式

$$\boldsymbol{v} = \frac{1}{\hbar} \nabla_k E(\boldsymbol{k}) \tag{5-47}$$

$$\frac{\hbar d\boldsymbol{k}}{dt}=\boldsymbol{F} \tag{5-48}$$

从这两式出发，可以直接写出外力作用下产生的加速度的公式. 因外力作用引起 $\boldsymbol{k}$ 随时间变化，从而引起速度随时间变化，所以产生加速度$\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}$. 写成分量的形式，有

$$\frac{dv_\alpha}{dt}=\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_\alpha}\right)=\frac{1}{\hbar}\sum_\beta\frac{\partial k_\beta}{\partial t}\frac{\partial}{\partial k_\beta}\left(\frac{\partial E(\boldsymbol{k})}{\partial k_\alpha}\right)$$

$$=\frac{1}{\hbar^2}\sum_\beta F_\beta\cdot\frac{\partial^2}{\partial k_\beta\partial k_\alpha}E(\boldsymbol{k}) \tag{5-49}$$

如用矩阵表示，则有

$$\begin{pmatrix}\dot{v}_x\\ \dot{v}_y\\ \dot{v}_z\end{pmatrix}=\frac{1}{\hbar^2}\begin{pmatrix}\frac{\partial^2E}{\partial k_x^2} & \frac{\partial^2E}{\partial k_x\partial k_y} & \frac{\partial^2E}{\partial k_x\partial k_z}\\ \frac{\partial^2E}{\partial k_y\partial k_x} & \frac{\partial^2E}{\partial k_y^2} & \frac{\partial^2E}{\partial k_y\partial k_z}\\ \frac{\partial^2E}{\partial k_z\partial k_x} & \frac{\partial^2E}{\partial k_z\partial k_y} & \frac{\partial^2E}{\partial k_z^2}\end{pmatrix}\begin{pmatrix}F_x\\ F_y\\ F_z\end{pmatrix} \tag{5-50}$$

(5—50)式具有类似于牛顿定律

$$\frac{d\boldsymbol{v}}{dt}=\frac{1}{m}\boldsymbol{F} \tag{5-51}$$

的形式，只是用一个二阶张量代替了$\frac{1}{m}$，称其为倒有效质量张量. 此张量的分量为

$$\frac{1}{\hbar^2}\frac{\partial^2E}{\partial k_\alpha\partial k_\beta} \tag{5-52}$$

若选 k_x,k_y,k_z 轴沿张量主轴方向，则有

$$\frac{\partial^2E}{\partial k_\alpha\partial k_\beta}=\begin{cases}\neq 0 & \alpha=\beta\\ =0 & \alpha\neq\beta\end{cases} \tag{5-53}$$

这时倒有效质量张量的非对角元素全为零. 在这种情况下，有效质量张量成为

$$
\begin{bmatrix} m_{xx}^* & 0 & 0 \\ 0 & m_{yy}^* & 0 \\ 0 & 0 & m_{zz}^* \end{bmatrix} = \frac{1}{\hbar^2} \begin{bmatrix} \dfrac{1}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial k_x^2}} & 0 & 0 \\ 0 & \dfrac{1}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial k_y^2}} & 0 \\ 0 & 0 & \dfrac{1}{\dfrac{\partial^2 E}{\partial k_z^2}} \end{bmatrix} \quad (5-54)
$$

此时(5—51)式简化成

$$
\begin{aligned}
m_{xx}^* \dot{v}_x &= F_x \\
m_{yy}^* \dot{v}_y &= F_y \qquad (5-55) \\
m_{zz}^* \dot{v}_z &= F_z
\end{aligned}
$$

上式和牛顿定律相似，由于有效质量是一个张量，一般说来，m_{xx}^*、m_{yy}^*、m_{zz}^*不一定相等，加速度和外力的方向可以是不同的.

有效质量是一个很重要的概念，它把晶体中电子准经典运动的加速度与外力直接联系起来了. 有效质量 m^* 与电子质量 m 之间可能相差很大，因为有效质量中包含了周期场的作用. 而这种作用主要通过布拉格反射的形式在电子和晶格之间交换动量.

有效质量不是一个常数，在一般情况下，它是一个张量，只在某些特殊情况下才约化为标量. 有效质量可以是正值，也可能是负值. 值得特别提出的是：在一个能带底附近，有效质量总是正的；而在一个能带顶附近，有效质量总是负的. 这是因为能带底和能带顶分别代表 $E(k)$函数的极小和极大，因此分别具有正值和负值的二阶微商.

为方便起见，在布区边界附近取 $m^* = \frac{1}{\hbar^2}\left|\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right|$而引入空穴的概念：将$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}<0$ 的能带电子的有效质量看成具有正电荷和正有效质量的空穴.

当采用原子单位时，取 $\hbar=1$，电子的惯性质量 $m_e=\frac{1}{2}$，得到相

对有效质量的表达式：

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{2}{\left|\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\right|} \qquad (5-56)$$

只考虑一维晶体情况时，可直接利用泰勒(Talyr)展开式计算能量对波矢的二级微商.

$$\begin{aligned} E_{k+\Delta k} &= E_k + \frac{\partial E}{\partial k}\Delta k + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\Delta k^2 + \cdots\cdots \\ E_{k-\Delta k} &= E_k - \frac{\partial E}{\partial k}\Delta k + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 E}{\partial k^2}\Delta k^2 + \cdots\cdots \end{aligned} \qquad (5-57)$$

上述两式相加，近似得

$$\frac{\partial^2 E}{\partial k^2} \doteq \frac{1}{\Delta k^2}[E_{k+\Delta k} + E_{k-\Delta k} - 2E_k] \qquad (5-58)$$

式中 Δk 为波矢 k 的微小改变量.

5.1.5 几率密度

前面计算的能量 E 随 k 变化的关系是能带计算的最重要结果. 但有时也对实际波函数感兴趣，例如要知道固体中电子密度的分布，就要求计算几率密度 $\psi^*(x)\psi(x)$. 它可使人们了解更多的微观信息.

从(5－3)式得到

$$\psi^*(x)\psi(x) = u_k^*(x)u_k(x) \qquad (5-59)$$

又从(5－27)式可知

$$\begin{aligned} u_k(x) &= \sum_{l=-N}^{N} c_l \exp\left(\frac{i2\pi lx}{a}\right) \\ u_k^*(x) &= \sum_{m=-N}^{N} c_m \exp\left(-\frac{i2\pi mx}{a}\right) \end{aligned} \qquad (5-60)$$

因此

$$u_k^*(x)u_k(x) = \sum_{m=-N}^{N}\sum_{l=-N}^{N} c_m c_l \exp\left[i2\pi(l-m)\frac{x}{a}\right]$$

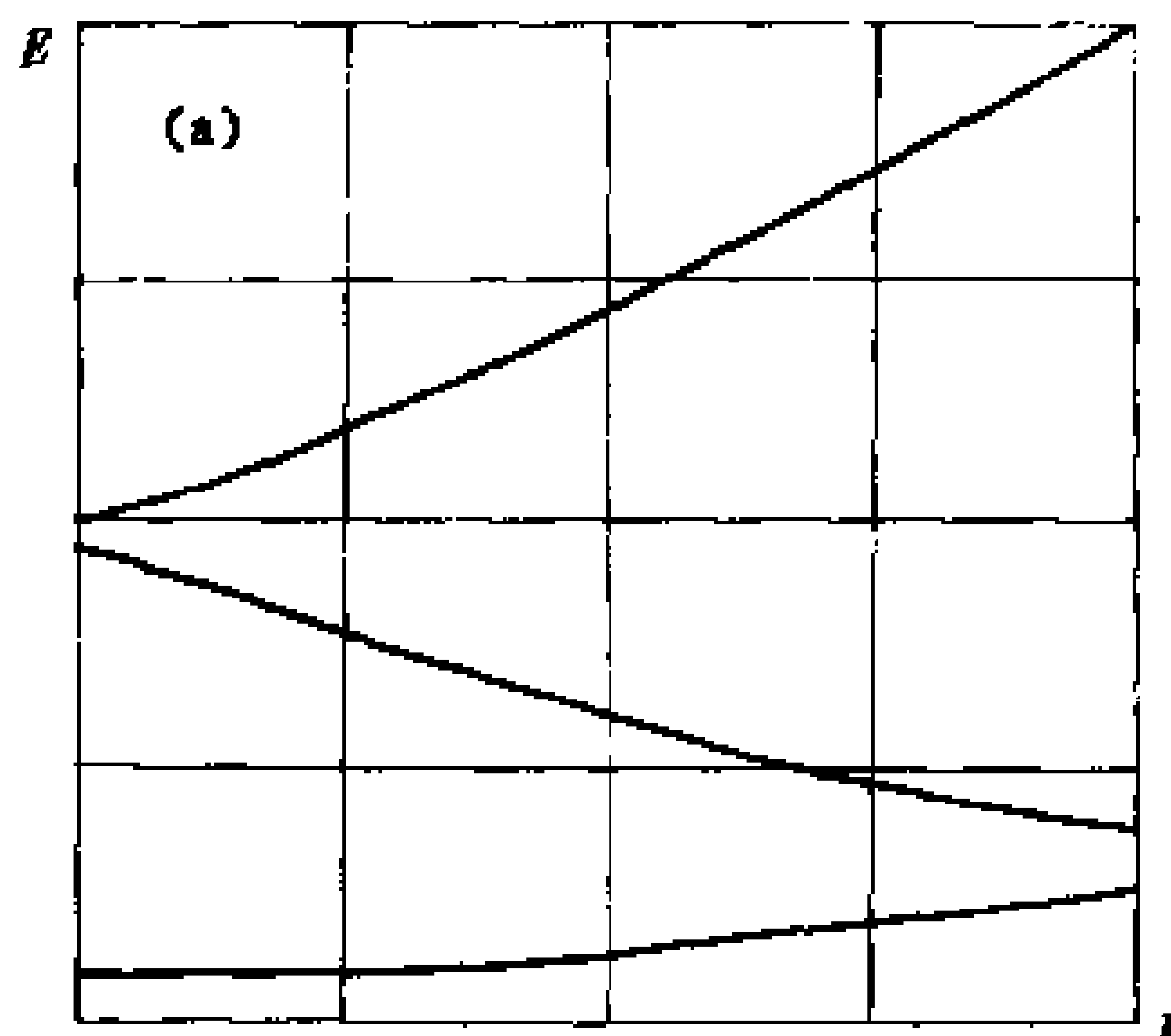
$$= \sum_{m=-N}^{N} \sum_{l=-N}^{N} c_m c_l \cos\left[2\pi(l-m)\frac{x}{a}\right] \quad (5-61)$$

因为 $\sum_{m=-N}^{N} c_m^2 = 1$ 及 $u_k^*(x)u_k(x)$ 为实数，故有

$$u_k^*(x)u_k(x) = 1 + 2\sum_{m=-N}^{N} \sum_{l=m+1}^{N} c_m c_l \cos\left[2\pi(l-m)\frac{x}{a}\right] \quad (5-62)$$

几率密度计算比能量计算所得到的结果的精确度要低些.

图 5-2 是采用矩形势，取势高 5Ryd，势宽为 0.5Bohr，周期 1.5Bohr，运行程序 5-1 ENGBND 得到的数据文件 BND、EMS 和 PDF，经程序 7-2 PLTCV2 绘出的前三个能态的能带 $E_n(k)$（图 5-2 (a)），能带电子的有效质量 m^*（图 5-2(b)）以及在波矢为 1.2Bohr^{-1}时的电子几率密度 $|\psi_{nk}(x)|^2$（图 5-2(c)）. 要注意的是，图 5-2(b) 中的有效质量是以自由电子的质量 m_e 为度量单位，且对 $E(k)$ 的二次偏导取了绝对值，故有效质量的正、负不能在图上反映出来. 因此载流子的类型（电子型和空穴型）亦未在图上标出. 载流子类型的说明，记录在程序 5-1 ENGBND 的另一个输出文件 OUT 中. 图 5-2(c) 中还绘出了所取的势函数曲线 $V(x)$.



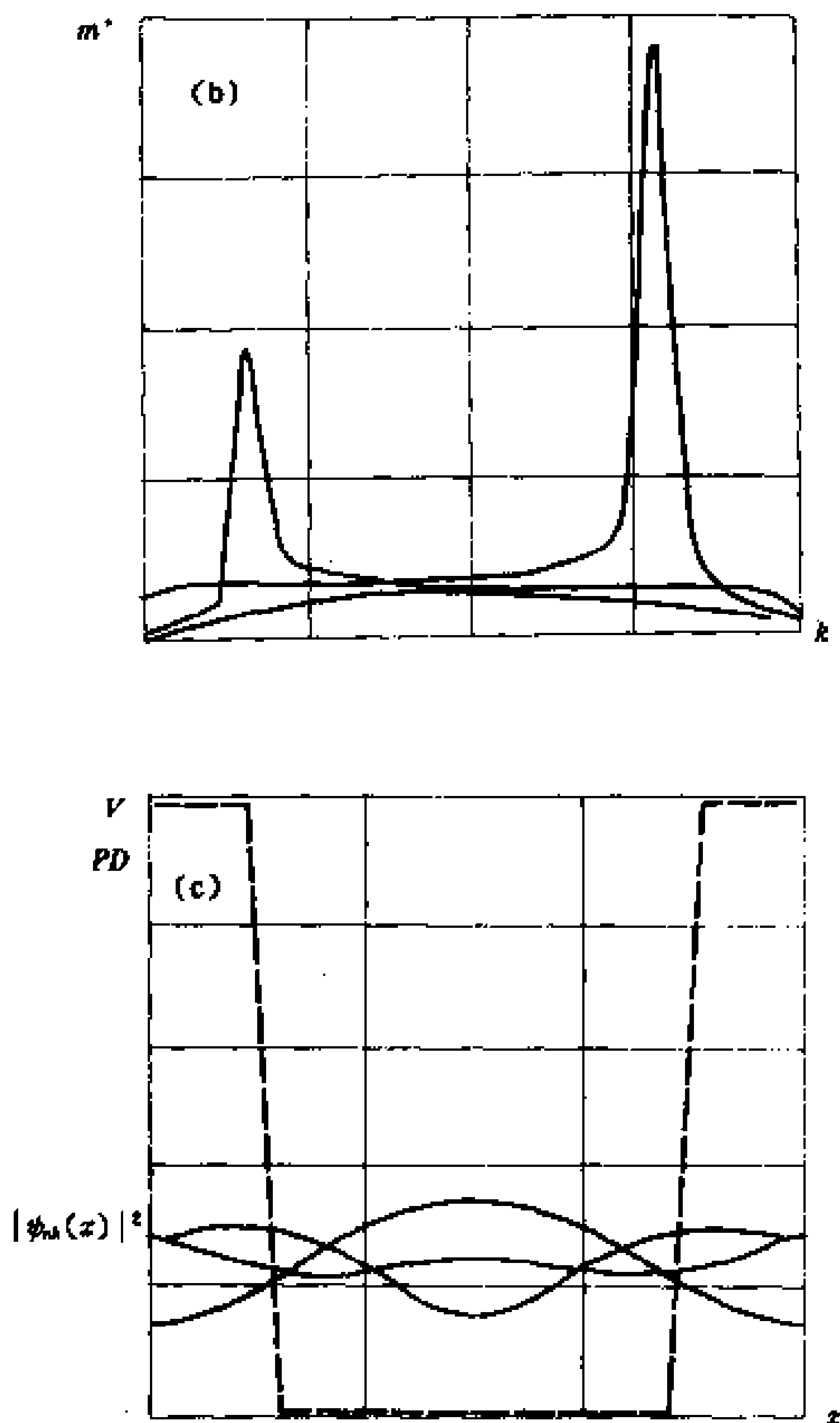


图 5-2　势高为 5Ryd，势宽为 0.5Bohr，周期为 1.5Bohr 的矩形势的前三个能态的能带 $E_n(k)$

(a) 有效质量 $|m_n^*(k)|$　(b) 以及波矢为 1.2Bohr^{-1} 时的几率密度 $|\psi_{nk}(x)|^2$　(c) 图中虚线表示的是势函数 $V(x)$

改变输入参数，运行程序 5-1 ENGBND，可以了解能带的特征. 例如，随着输入的势场高度 V 增大，能带变窄（每支能带所扩展的能量区间变小），逐渐向分立能级过渡. 这说明在强势场中电

子处于束缚态，失去公有性．从算得的有效质量的数值可以看到：在能带顶部，有效质量为负，可认为载流子为空穴；在能带底部，有效质量为正，载流子为电子．最后要提请注意的是，本程序输出的几率密度$|\psi_{nk}(x)|^2$是波矢为k的这部分电子的贡献，如要计算位置x处总的电子密度，还需要对整个波矢空间积分．

程序 5-1　具有各种形式周期场的一维晶体能带的变分法计算

一、程序名：ENGBND

二、功能

计算一组具有各种形式周期场的一维晶体的电子能带、有效质量与电子几率密度．

三、原理

1．输入类型编号的值，选择势的类型．输入相应的势参数．

2．根据势的类型（矩形势、锯齿势、余弦势和谐振势）分别按（5－35），（5－37），（5－39）和（5－41）式计算将势作傅里叶级数展开所得到的常数项d_0和余弦项的各项系数d_j．插入势的傅里叶系数则用数值积分方法计算．

3．按照（5－33）式，计算各矩阵元的值，生成哈密顿矩阵．再调用子程序 EIGRAR 和 MATEIG 解本征方程（5－26），得到前三个能态的能带$E_n(k)$，$n=1,2,3$．

4．根据有效质量的定义式（5－50）和（5－52），及（5－58）式，计算前三个能态的能带电子（或空穴）的有效质量$m_n^*(k)$．

5．按照（5－59）和（5－62）式，计算在给定的波矢k的前三个能态的电子几率密度$|\psi_{nk}(x)|^2$，x是空间位置坐标．

6. 将上述算得的能带 $E_n(k)$，$|m_n^*(k)|$ 和 $|\psi_{nk}(x)|^2$ 的数据，以波矢 k 或坐标 x 为自变量（k 从 0 增大到 $\frac{\pi}{a}$；x 从 $-\frac{a}{2}$ 增至 $\frac{a}{2}$，a 为势的周期），分别生成三个数据文件 BND、EMS 和 PDF 供程序 7-2 PLTCV2 在屏幕上绘图和用打印机输出.

四、流程图 5－1

五、变量说明

*为输入变量；＋为输出变量

IPTYPE*：势的类型编号. 1 为矩形势，2 为锯齿势，3 为余弦势，4 为谐振势，5 为插入势.

SELTYN*：是否执行某项运算的选择控制参量. 字符型变量.

V_0^*：对于矩形势和锯齿势，V_0 为势高；对于余弦势和谐振势，V_0 为势的比例常数. 单位：Ryd.

WIDTH*：矩形势的宽度 b. 单位：Bohr.

PERIOD*：势的周期 a. $a>b$. 单位：Bohr.

NVAL*：采用线性插入势时，在半个周期内，所取的插入点数目. $2\leqslant$ NVAL $\leqslant 20$.

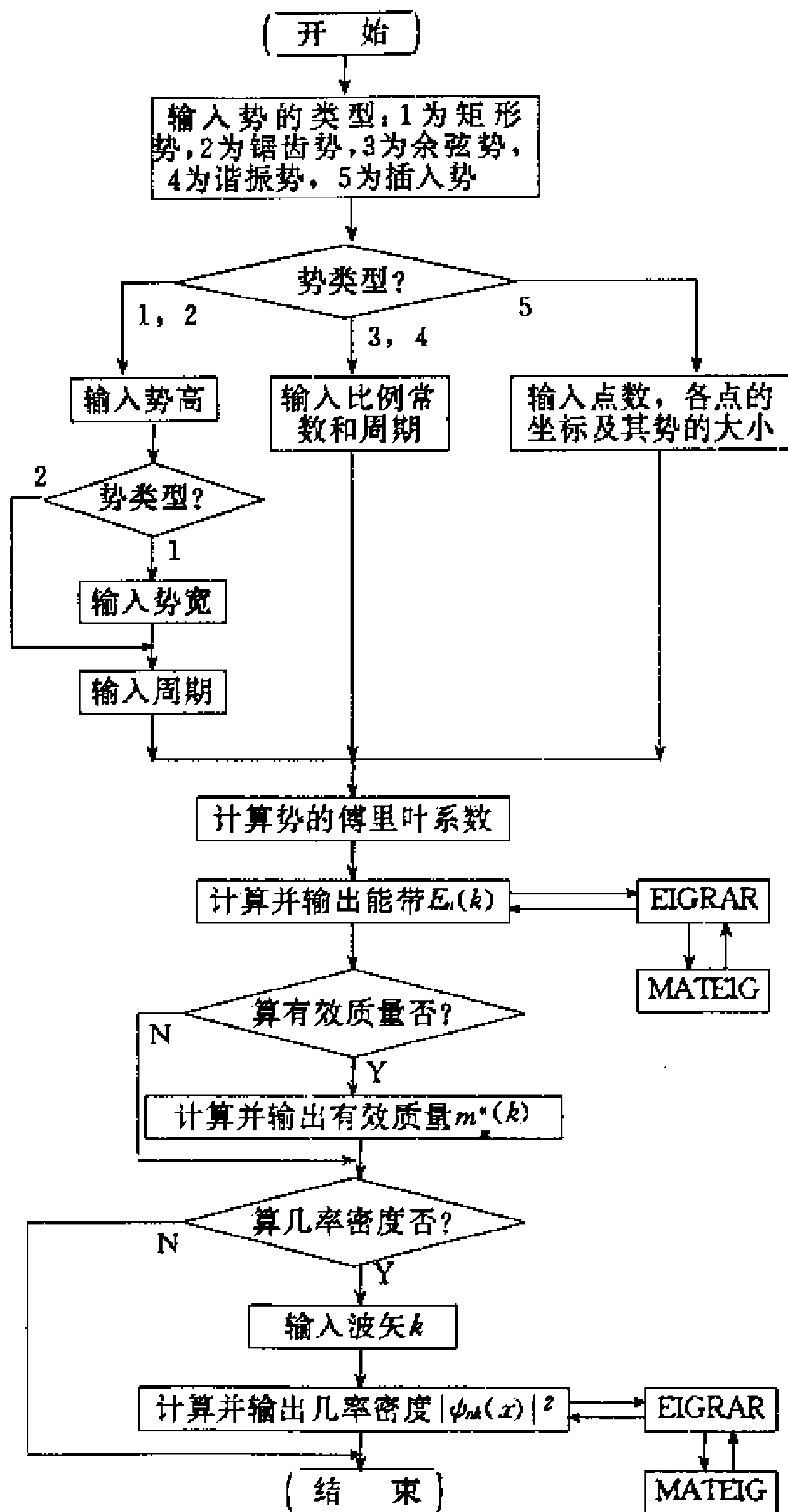
XVAL(I)*：I＝1，NVAL. 第 I 个插入点的坐标 x_i，程序已取 XVAL(1)＝0.0，并要求 XVAL(I＋1)＞XVAL(I). 单位：Bohr.

FVAL(I)*：I＝1，NVAL. 插入势第 I 点的势高，单位：Ryd.

NK＋：计算能带 $E(k)$ 和有效质量 $m^*(k)$ 时，所取波矢 k 的数目. 程序已设置 NK＝21.

KX(L)＋：L＝1，NK. 第 L 个波矢 k 的值. $k=\frac{(L-1)\pi}{20a}$. 单位：Bohr^{-1}.

EL(L，IN)＋，E(IN)：L＝1，NK；IN＝1，3. 第 L 个波矢的前三个能


开 始
输入势的类型：1为矩形势，2为锯齿势，3为余弦势，4为谐振势，5为插入势
势类型？
1，2
3，4
5
输入势高
输入比例常数和周期
输入点数，各点的坐标及其势的大小
2
势类型？
1
输入势宽
输入周期
计算势的傅里叶系数
计算并输出能带$E_n(k)$
EIGRAR
MATEIG
算有效质量否？
N
Y
计算并输出有效质量$m^*(k)$
算几率密度否？
N
Y
输入波矢k
计算并输出几率密度$|\psi_{nk}(x)|^2$
EIGRAR
MATEIG
结 束

流程图5－1

级 $E_n(k)$.

MSTAR(L,IN)$^+$:L=1,NK;IN=1,3. 第 L 个波矢的前三个能态的能带电子(空穴)有效质量的绝对值 $|m_n^*(k)|$. 单位为自由电子质量.

ELEC(L,IN)$^+$:L=1,NK;IN=1,3. 第 L 个波矢的前三个能态的能带电子(空穴)的载流子类型. 字符型变量. EE 是电子型,EH 是空穴型.

K*:需要计算几率密度的波矢值 k. 实型变量,取值 0 至 $\frac{\pi}{a}$. 单位:Bohr^{-1}.

NX$^+$:计算几率密度时,在横坐标 x 轴上取的点数. 程序已设置 $Nx=21$.

XX(LX)$^+$,X:LX=1,NX. 第 LX 点的坐标 x,$x=(I-11)a/20$,$-\frac{a}{2}<x<\frac{a}{2}$.

WF(LX,IN)$^+$:LX=1,NX;IN=1,4. 其中 IN=1,2,3 分别是在第 LX 点的位置 x 处前三个能态,波矢为 k 时几率密度的值 $|\psi_{nk}(x)|^2$;IN=4 是在第 LX 点的位置 x 处势函数 $V(x)$的值.

六、子程序和外部函数说明

1. FOURIR(NFOUR,DC,A)

对势函数 $V(x)$作傅里叶展开,求出余弦项的系数. NFOUR 是取傅里叶级数展开的总项数,DC 是级数的常数项,即$\frac{d_0}{2}$. $A(J)$ 是第 J 项系数 d_j,$J=1$,NFOUR. 插入势的傅里叶展开的余弦项系数用数值积分得到,其余四种势的则是从解析表达式算得.

2. ENERGY(K,E,EV,N,DC,A,H,W)

对于给定的周期势(以势的傅里叶系数 DC 和 A 表示)和给定的波矢 K 计算前 N 个能级和相应的本征矢. 求哈密顿矩阵 H

的本征值和本征矢 EV 时调用了 EIGRAR 和 MATEIG. N 为矩阵 H 的阶数. 为了保证一定的精度，当 $K<\frac{\pi}{2a}$ 时，N 的初值为 10；当 $K>\frac{\pi}{2a}$ 时，N 的初值为 11. 然后每次增加 2，重新执行此子程序，比较前后两次算得的能量本征值之差是否小于 3×10^{-3}. 若小于此量，正常地输出结果. 否则，N 分别以 10 或 11 为基数增加 8 后，重复上述过程，直到精度达到要求或 N 达到程序设定的最大值 32(从 10 开始增加)或 33(从 11 开始增加)为止. 如此时精度仍未达到，则打印出精度未达到的警告信息. 这时，必须将程序设定的维数最大值 33 改大再算.

3. V(x)

计算在 x 点处势的值的外部函数. 势总是偶函数.

4. PROB(L,EV,N,X)

计算在给定的点 x，给定的波矢 K 和给定的态矢量 EV 的第 L 个能态的几率密度.

5. EIGRAR(H,EA,EV,W,N)和 MATEIG(H,EV,N)

计算实对称矩阵的本征值和本征矢的子程序，详细说明参见程序 3-1 ELWAVE.

七、计算实例

取矩形势(IPTYPE=1)，输入势高 VO=5Ryd. 势宽 WIDTH=0.5Bohr，周期 PERIOD=1.5Bohr. 程序运行后，计算并输出前三个能态的能带 $E_n(k)$，见图 5-2(a)；有效质量 $|m_n^*(k)|$，见图 5-2(b). 再输入波矢 $K=1.2\text{Bohr}^{-1}$，就继续计算并输出前三个能态在此波矢处的电子几率密度 $|\psi_{nk}(x)|^2$，见图 5-2(c).

本程序采用人机对话方式，按屏幕提示以自由格式键入输入数据.

程序运行后，产生如 OUT 的输出文件，记录输入参数、前三个能态的能带 $E_n(k)$、有效质量 $m_n^*(k)$、几率密度 $|\psi_{nk}(x)|^2$ 和势

函数 $V(x)$. 对于有效质量，除数值外还给出了正、负符号和载流子类型(电子或空穴). 程序还自动生成 BND, EMS 和 PDF 三个输出数据文件. BND 记录前三个能态的能带数据 $E_n(k)$, EMS 记录前三个能态的有效质量数据 $|m_n^*(k)|$, PDF 记录前三个能态在给定波矢 k 处的电子几率密度数据 $|\psi_{nk}(x)|^2$ 和势函数数据 $V(x)$. 上述三个数据文件可供程序 7-2 PLTCV2 在屏幕上绘图并经打印机输出用，结果见图 5-2.

运行指令:ENGBND OUT

八、源程序:ENGBND · FOR

```
                PROGRAM ENGBND
      REAL * 8 H(33,33),A(33),E(33),EV(33,33),W(33)
      REAL K,EL(21,3),KX(21),MSTAR(21,3)
      DIMENSION WF(21,4),XX(21)
      COMMON V0,WIDTH,PERIOD,PI,IPTYPE,FVAL(20),
     /          XVAL(20),NVAL,NPTS
      CHARACTER SELTYN,EE,EH,ELEC(21,3)
      LOGICAL LOG,LOG1,LOG2,LOG3
      DATA EE,EH/'E','H'/
      PI=3.1415926
      NK=21
      NX=21
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      OPEN(11,FILE='BND',STATUS='NEW')
      OPEN(12,FILE='EMS',STATUS='NEW')
      OPEN(13,FILE='PDF',STATUS='NEW')
      WRITE( * ,10)
      WRITE(6,10)
10    FORMAT('  RUN THE PROGRAM TO CALCULATE ',
     / 'FIRST THREE ENERGY LEVELS OF AN'/' ELE',
     / 'CTRON FOR A GIVEN PERIODIC POTENTIAL.'/)
20    WRITE( * ,30)
30    FORMAT(' WHICH TYPE OF POTENTIALS DO YOU ',
     /'SELECT? '/'  1.RECTANGULAR; 2.SAWTOOTH; 3.'
```

```
     /,'COSINE; 4.HARMONIC; 5.INTERPOLATED.'/2X,
     /'INPUT THE NUMBER OF POTENTIALS (1-5), '\)
      READ( * ,40) IPTYPE
40    FORMAT(I2)
      GO TO (50,70,180,200,250) IPTYPE
50    WRITE( * ,60)
      WRITE(6,60)
60    FORMAT(/' THE RECTANGULAL POTENTIAL IS USED.')
      GO TO 90
70    WRITE( * ,80)
      WRITE(6,80)
80    FORMAT(/' THE SAWTOOTH POTENTIAL IS USED.')
90    WRITE( * ,100)
100   FORMAT ('  INPUT THE HEIGHT OF POTENTIAL:'
     /          ,4X,'V0 = ',\)
      READ( * , * ) V0
      WRITE(6,110) V0
110   FORMAT('  THE HEIGHT OF POTENTIAL:',4X,
     /          'V0 =',F5.1)
      IF(IPTYPE.NE.1) GO TO 140
      WRITE( * ,120)
120   FORMAT('  INPUT THE WIDTH OF RECTANGULAR:'
     /          ,4X,'b = ',\)
      READ( * , * ) WIDTH
      WRITE(6,130) WIDTH
130   FORMAT('THE WIDTH OF RECTANGULAR:',
     /          4X,'b =',F5.1)
140   WRITE( * ,150)
150   FORMAT('  INPUT THE PERIOD OF POTENTIAL:'
     /          ,5X,'a = ',\)
      READ( * , * ) PERIOD
      WRITE(6,160) PERIOD
160   FORMAT('  THE PERIOD OF POTENTIAL:',5X,
     /          'a =',F5.1)
      IF(IPTYPE.NE.1.OR.PERIOD.GT.WIDTH)GOTO 380
      WRITE( * ,170)
      WRITE(6,170)
170   FORMAT(' PERIOD MUST BE GREATER THAN'
```

```
     /           ,' WIDTH OF RECTANGLE:  ')
      GO TO 50
180   WRITE( * ,190)
      WRITE(6,190)
190   FORMAT(/' THE COSINE POTENTIAL IS USED.',
     /' IT PROPORTINAL TO 1-COS(2 * PI * X/PERIOD).')
      GO TO 220
200   WRITE( * ,210)
      WRITE(6,210)
210   FORMAT(/' THE HAMONIC POTENTIAL ',
     /'IS USED IT IS PROPORTINAL TO X *  * 2.')
220   WRITE( * ,230)
230   FORMAT('  INPUT CONSTANT OF ',
     /       'PROPORTIONALITY: V0= '\)
      READ( * , * ) V0
      WRITE(6,240) V0
240   FORMAT('  CONSTANT OF PROPORTIONALITY'
     /           ,': V0=',F5.1)
      WRITE( * ,150)
      READ( * , * ) PERIOD
      WRITE(6,160) PERIOD
      IF(IPTYPE.EQ.4)V0=V0 * 4.0/(PERIOD * PERIOD)
      GO TO 380
250   WRITE( * ,260)
      WRITE(6,260)
260   FORMAT(/'     THE INTERPOLATED POTENTIAL'
     /,' IS USED, WHICH IS GIVEN BY LINEAR '/
     /' INTERPOLATION BETWEEN POINTS SPECIFIED'
     /,' OVER HALF A PERIOD.'/'  THE PERIOD'
     /,' IS TWICE THE FINAL X VALUE.')
270   WRITE( * ,280)
280   FORMAT(/'  INPUT THE NUMBER OF POINTS,'
     /       ,11X,'NVAL = ',\)
      READ( * ,40) NVAL
      WRITE(6,290) NVAL
290   FORMAT('  THE NUMBER OF POINTS,',11X,
     /       'NVAL = ',I2)
      IF(NVAL.GT.2.OR.NVAL.LT.20) GO TO 310
```

```
      WRITE( * ,300)
      WRITE(6,300)
300   FORMAT(' THE NUMBER OF POINTS MUST BE'
     /         ,' BETWEEN 2 AND 20! ')
      GO TO 270
      XVAL(1)=0.0
310   WRITE( * ,350)1,0.0,1
      READ( * , * ) FVAL(1)
      WRITE(6,360) 1,0.0,1,FVAL(1)
      DO 330 I=2,NVAL
      WRITE( * ,340)I,I
      READ( * , * ) XVAL(I)
      IF(XVAL(I).GT.XVAL(I-1)) GO TO 320
      WRITE( * ,370)
      WRITE(6,370)
      GO TO 310
320   WRITE( * ,350) I,XVAL(I),I
      READ( * , * ) FVAL(I)
      WRITE(6,360) I,XVAL(I),I,FVAL(I)
330   CONTINUE
340   FORMAT('   INPUT THE ',I2,'-TH VALUE'
     /   ,' OF X,',10X,'X(',I2,') = '\)
350   FORMAT('   INPUT THE POTENTIAL AT X('
     /   ,I2,')=',F6.3,', V(',I2,') = ',\)
360   FORMAT('   THE POTENTIAL AT X(',I2,
     /   ')=',F6.3,', V(',I2,') =',F6.3)
370   FORMAT('   EACH X VALUE MUST BE GRE'
     /,'ATER THAN LAST ONE! START AGAIN.')
      PERIOD=2.0 * XVAL(NVAL)
      WRITE(6,160) PERIOD
      NPTS=100.0 * PERIOD
380   CONTINUE
      CALL FOURIR(33,DC,A)
      WRITE( * ,410)
      WRITE(6,410)
410   FORMAT(/' THE FIRST THREE ENERGY LEVELS'
     /         ,' FOR A SET OF WAVE VECTORS:')
      WRITE(11,420) NK
```

```
420   FORMAT(3X,I5)
      WRITE( * ,430)
      WRITE(6,430)
430   FORMAT(/7X,'K',9X,'E1',8X,'E2',8X,'E3')
      DO 550 L=1,NK
      K=0.05 * PI * FLOAT(L-1)/PERIOD
      LOG=.FALSE.
      IF(L.LE.10)NAR=10
      IF(L.GT.10)NAR=11
440   CONTINUE
      CALL ENERGY(K,E,EV,NAR,DC,A,H,W)
      IF(LOG) GO TO 450
      E1=E(1)
      E2=E(2)
      E3=E(3)
      NAR=NAR+2
      LOG=.TRUE.
      GO TO 440
450   CONTINUE
      F1=E(1)
      F2=E(2)
      F3=E(3)
      LOG=.FALSE.
      DE=F3-F1
      IF(DE.EQ.0.0)DE=F3
      NAR=NAR+8
      LOG1=.TRUE.
      LOG2=.TRUE.
      LOG3=.TRUE.
      ERES=ABS((F1-E1)/DE)
      IF(ERES.GT.3.0E-3)LOG1=.FALSE.
      ERES=ABS((F2-E2)/DE)
      IF(ERES.GT.3.0E-3)LOG2=.FALSE.
      ERES=ABS((F3-E3)/DE)
      IF(ERES.GT.3.0E-3)LOG3=.FALSE.
      IF(LOG1.AND.LOG2.AND.LOG3)GOTO 530
      IF(NAR.LE.31) GO TO 440
      IF(.NOT.LOG1.AND.LOG2.AND.LOG3)WRITE( * ,460)
```

```
460   FORMAT(1X,' * * WARNING ACCURACY OF E1 ON',
     /        ' NEXT LINE UNCERTAIN * * ')
      IF(LOG1.AND.(.NOT.LOG2).AND.LOG3)WRITE( * ,470)
470   FORMAT(1X,' * * WARNING ACCURACY OF E2 ON'
     /        ,' NEXT LINE UNCERTAIN * * ')
      IF(LOG1.AND.LOG2.AND.(.NOT.LOG3))WRITE( * ,480)
480   FORMAT(1X,' * * WARNING ACCURACY OF E3 ON'
     /        ,' NEXT LINE UNCERTAIN * * ')
      IF((.NOT.LOG1).AND.(.NOT.LOG2).AND.LOG3)
     /        WRITE( * ,490)
490   FORMAT (1X,' * * WARNING ACCURACY OF E1 AND'
     /            ,' E2 ON NEXT LINE UNCERTAIN * * ')
      IF((.NOT.LOG1).AND.LOG2.AND.(.NOT.LOG3))
     /            WRITE( * ,500)
500   FORMAT(1X,' * * WARNING ACCURACY OF E1 AND'
     /            ,' E3 ON NEXT LINE UNCERTAIN * * ')
      IF(LOG1.AND.(.NOT.LOG2).AND.(.NOT.LOG3))
     /            WRITE( * ,510)
510   FORMAT(1X,' * * WARNING ACCURACY OF E2 '
     /     ,'AND E3 ON NEXT LINE UNCERTAIN * * ')
      IF((.NOT.LOG1).AND.(.NOT.LOG2).AND.LOG3)
     /            WRITE( * ,520)
520   FORMAT(1X,' * * WARNING ACCURACY OF E1 AND'
     /            ,' E2 ON NEXT LINE UNCERTAIN * * ')
530   CONTINUE
      KX(L)=K
      DO 540 IN=1,3
      EL(L,IN)=E(IN)
540   CONTINUE
      WRITE( * ,560) KX(L),(EL(L,IN),IN=1,3)
      WRITE(6,560) KX(L),(EL(L,IN),IN=1,3)
      WRITE(11,560) KX(L),(EL(L,IN),IN=1,3)
550   CONTINUE
560   FORMAT(1X,5F10.4)
      CLOSE(11)
      WRITE( * ,570)
570   FORMAT(/' DO YOU WANT TO CALCULATE THE ',
     /            'EFFECTIVE MASS? (Y/N) '\)
```

```
      READ( * ,580) SELTYN
580   FORMAT(A1)
      IF(SELTYN.NE.'Y'.AND.SELTYN.NE.'y') GOTO 830
      WRITE( * ,710)
      WRITE(6,710)
710   FORMAT(/' THE EFFECTIVE MASSES OF ENERGY-'
     /       ,'BAND ELECTRONS:')
      WRITE( * ,720)
      WRITE(6,720)
720   FORMAT('  (THE MASS OF A FREE ELECTRON, Me'
     /       ,' = 1.0.)')
      WRITE( * ,730)
      WRITE(6,730)
730   FORMAT(/7X,'K',10X,'M1',9X,'M2',9X,'M3')
      DK2=(KX(2)-KX(1))* *2
      DO 750 IN=1,3
      MSTAR(1,IN)=2.0*(EL(2,IN)-EL(1,IN))/DK2
      DO 740 L=2,NK-1
      MSTAR(L,IN)=(EL(L+1,IN)+EL(L-1,IN)
     /              -2.0*EL(L,IN))/DK2
740   CONTINUE
      MSTAR(21,IN)=2.0*(EL(20,IN)-EL(21,IN))/DK2
750   CONTINUE
      DO 780 L=1,NK
      DO 770 IN=1,3
      IF(MSTAR(L,IN).GE.0.0) ELEC(L,IN)=EE
      IF(MSTAR(L,IN).LT.0.0) ELEC(L,IN)=EH
      IF(ABS(MSTAR(L,IN)).GT.2.0E-6) GO TO 760
      MSTAR(L,IN)=2.0E-6
760   MSTAR(L,IN)=2.0/ABS(MSTAR(L,IN))
770   CONTINUE
      WRITE( * ,790) KX(L),(MSTAR(L,IN),
     /              ELEC(L,IN),IN=1,3)
      WRITE(6,790) KX(L),(MSTAR(L,IN),
     /              ELEC(L,IN),IN=1,3)
780   CONTINUE
790   FORMAT(1X,F10.4,3(F9.2,1X,A1))
      WRITE( * ,800)
```

```
      WRITE(6,800)
800   FORMAT (6X,'NOTE:   E --- ELECTRON,',
     /            '      H --- HOLE.')
      WRITE(12,420) NK
      DO 820 L=1,NK
      DO 810 IN=1,3
810   IF(MSTAR(L,IN).GT.50.0) MSTAR(L,IN)=50.0
      WRITE(12,560) KX(L),(MSTAR(L,IN),IN=1,3)
820   CONTINUE
      CLOSE(12)
830   WRITE( * ,840)
840   FORMAT(/'   DO YOU WANT TO CALCULATE THE '
     /   ,'PROBABILITY-DENSITY FUNTIONS '/' FOR '
     / ,'THE FIRST THREE ENERGY STATES? (Y/N) '\)
      READ( * ,580) SELTYN
      IF(SELTYN.NE.'Y'.AND.SELTYN.NE.'y') GOTO 980
910   WRITE( * ,920)
920   FORMAT ('   INPUT THE VALUE OF K AS AREAL '
     /            ,'NUMBER, K = ',\)
      READ( * , * ) K
      WRITE( * ,930)K
      WRITE(6,930)K
930   FORMAT(/' THE PROBABILITY-DENSITY FUNTIONS'
     / ,' OF THE FIRST THREE ENERGY STATES:',/,
     /  '   ( K = ',F6.4,')')
      CALL ENERGY(K,E,EV,15,DC,A,H,W)
      DO 950 LX=1,NX
      XX(LX)=0.05 * FLOAT(LX-11) * PERIOD
      X=XX(LX)
      WF(LX,4)=V(X)
      DO 940 IN=1,3
      WF(LX,IN)=PROB(IN,EV,15,X)
940   CONTINUE
950   CONTINUE
      WRITE(13,420) NX
      WRITE( * ,960)
      WRITE(6,960)
960   FORMAT(/7X,'X',9X,'PD1',7X,'PD2',7X,'PD3'
```

```
     /        ,7X,'V')
      DO 970 LX=1,NX
      WRITE(*,560) XX(LX),(WF(LX,IN),IN=1,4)
      WRITE(6,560) XX(LX),(WF(LX,IN),IN=1,4)
      WRITE(13,560) XX(LX),(WF(LX,IN),IN=1,4)
970   CONTINUE
      CLOSE(13)
980   STOP
      END
        SUBROUTINE FOURIR(NFOUR,DC,A)
      REAL*8 A(NFOUR)
      REAL K
      COMMON V0,WIDTH,PERIOD,PI,IPTYPE,FVAL(20),
     /          XVAL(20),NVAL,NPTS
      GO TO (10,30,50,70,90) IPTYPE
10    DC=WIDTH*V0/PERIOD
      DO 20 M=1,NFOUR
      FM=FLOAT(M)
      A(M)=2.*COS(FM*PI)*V0*SIN(FM*PI*WIDTH
     /        /PERIOD)/(FM*PI)
20    CONTINUE
      RETURN
30    DC=V0/2.0
      DO 40 M=1,NFOUR
      FM=FLOAT(M)
      A(M)=2.0*V0*(COS(FM*PI)-1.0)/(FM*PI)**2
40    CONTINUE
      RETURN
50    DC=V0
      A(1)=-V0
      DO 60 M=2,NFOUR
      A(M)=0.0
60    CONTINUE
      RETURN
70    DC=V0*PERIOD**2/12.0
      DO 80 M=1,NFOUR
      FM=FLOAT(M)
      A(M)=V0*PERIOD**2*COS(FM*PI)/(FM*PI)**2
```

```
80      CONTINUE
        RETURN
90      K=2.0*PI/PERIOD
        FD=FLOAT(NPTS)
        STEP=PERIOD/FD
        DC=V(0.0)
100     CONTINUE
        DO 120 I=1,NPTS-1
        X=FLOAT(I)*STEP
        VX=V(X)
        DC=DC+VX
        DO 110 M=1,NFOUR
        FM=FLOAT(M)
        A(M)=A(M)+COS(FM*K*X)*VX
110     CONTINUE
120     CONTINUE
        DC=DC/FD
        DO 130 M=1,NFOUR
        A(M)=A(M)*2.0/FD
130     CONTINUE
        RETURN
        END
          SUBROUTINE ENERGY(K,E,EV,N,DC,A,H,W)
        REAL*8 E(N),H(N,N),A(N),EV(N,N),W(N)
        REAL K
        COMMON V0,WIDTH,PERIOD,PI,IPTYPE,FVAL(20),
      /          XVAL(20),NVAL,NPTS
        N1=N/2
        IF(2*N1.EQ.N) GO TO 20
        N2=(N+1)/2
        DO 10 I=1,N
        H(I,I)=(K-FLOAT(N2-I)*2.0*PI/PERIOD)**2+DC
10      CONTINUE
        GO TO 40
20      DO 30 I=1,N
        H(I,I)=(K-FLOAT(N1-I+1)*2.0*PI/PERIOD)**2+DC
30      CONTINUE
40      DO 50 I=1,N+1
```

```
      DO 50 J=I+1,N
      JMI=J-I
      H(I,J)=A(JMI)/2.0
      H(J,I)=H(I,J)
50    CONTINUE
      CALL EIGRAR(H,E,EV,W,N)
      RETURN
      END
        FUNCTION V(X)
      COMMON V0,WIDTH,PERIOD,PI,IPTYPE,FVAL(20),
     /           XVAL(20),NVAL,NPTS
      IF(X.LT.0.0) X=-X
      P2=PERIOD/2.0
      R=AMOD(X,PERIOD)
      IF(R.GT.P2) R=PERIOD-R
      GO TO (10,20,30,40,50) IPTYPE
10    B=(PERIOD-WIDTH)/2.0
      IF(R.LT.B) V=0.0
      IF(R.EQ.B) V=V0/2.0
      IF(R.GT.B) V=V0
      RETURN
20    V=R*V0/P2
      RETURN
30    Q=2.0*PI/PERIOD
      V=V0*(1.0-COS(Q*R))
      RETURN
40    V=V0*R**2
      RETURN
50    NV1=NVAL-1
      DO 60 I=1,NV1
      IF(R.GE.XVAL(I).AND.R.LT.XVAL(I+1)) J=I
60    CONTINUE
      GRAD=(FVAL(J+1)-FVAL(J))/(XVAL(J+1)-XVAL(J))
      V=FVAL(J)+GRAD*(R-XVAL(J))
      RETURN
      END
        FUNCTION PROB(L,EV,N,X)
      REAL*8 EV(N,N)
```

```
      COMMON V0,WIDTH,PERIOD,PI,IPTYPE,FVAL(20),
     /              XVAL(20),NVAL,NPTS
      S=0.0
      DO 20 I=1,N-1
      DO 10 J=I+1,N
      F=2.0*PI*FLOAT(J-I)/PERIOD
      S=S+EV(I,L)*EV(J,L)*COS(F*X)
10    CONTINUE
20    CONTINUE
      PROB=1.0+2.0*S
      RETURN
      END
        SUBROUTINE EIGRAR(H,EA,EV,W,N)
      REAL*8 H(N,N),EA(N),EV(N,N),W(N)
      CALL MATEIG(H,EV,N)
      DO 10 I=1,N
      EA(I)=H(I,I)
10    CONTINUE
      DO 40 JJ=1,N-1
      DO 30 KK=JJ+1,N
      IF((EA(JJ)-EA(KK)).LE.0.0) GO TO 30
      W(JJ)=EA(JJ)
      EA(JJ)=EA(KK)
      EA(KK)=W(JJ)
      DO 20 LN=1,N
      W(LN)=EV(LN,JJ)
      EV(LN,JJ)=EV(LN,KK)
      EV(LN,KK)=W(LN)
20    CONTINUE
30    CONTINUE
40    CONTINUE
      RETURN
      END
        SUBROUTINE MATEIG(H,EV,N)
      REAL*8 H(N,N),EV(N,N),ANORM,STC,CONSTF,B,C
      REAL*8 UA,VA,WA,SNN,SNN2,CSN,CSN2,APP,AQQ
      EPS=0.1D-5
      CONSTF=FLOAT(N)
```

```
      IN=0
      DO 30 J=1,N
      DO 20 I=1,N
      IF ((I-J).EQ.0) GO TO 10
      EV(I,J)=0.0
      GO TO 20
10    EV(I,J)=1.0
20    CONTINUE
30    CONTINUE
      ANORM=0.0
      DO 50 J=1,N
      DO 40 I=1,N
      IF((J-I).EQ.0) GO TO 40
      ANORM=ANORM+H(I,J) * H(I,J)
40    CONTINUE
50    CONTINUE
      ANORM=DSQRT(ANORM)
      FNORM=ANORM * EPS
60    ANORM=ANORM/CONSTF
70    DO 110 IQ=2,N
      DO 110 IP=1,IQ-1
      IF((DABS(H(IP,IQ))-ANORM).LE.0.) GO TO 110
      IN=1
      UA=-H(IP,IQ)
      VA=(H(IP,IP)-H(IQ,IQ))/2.0
      WA=UA/(DSQRT(UA * UA+VA * VA))
      IF (VA.LE.0.0) WA=-WA
      SNN=WA/(DSQRT(2.0 * (1.0+DSQRT(1.0-WA * WA))))
      SNN2=SNN * SNN
      CSN=DSQRT(1.0-SNN2)
      DO 90 I=1,N
      IF ((I-IP).EQ.0) GO TO 80
      IF ((I-IQ).EQ.0) GO TO 80
      B=H(I,IP) * CSN-H(I,IQ) * SNN
      H(I,IQ)=H(I,IP) * SNN+H(I,IQ) * CSN
      H(I,IP)=B
80    CONTINUE
      C=EV(I,IP) * CSN-EV(I,IQ) * SNN
```

```
      EV(I,IQ)=EV(I,IQ)*CSN+EV(I,IP)*SNN
      EV(I,IP)=C
90    CONTINUE
      CSN2=CSN*CSN
      STC=SNN*CSN
      APP=H(IP,IP)*CSN2 +H(IQ,IQ)*SNN2
     /                       -2.0*H(IP,IQ)*STC
      AQQ=H(IP,IP)*SNN2+H(IQ,IQ)*CSN2
     /                       +2.0*H(IP,IQ)*STC
      H(IP,IQ)=(H(IP,IP)-H(IQ,IQ))*STC
     /                       +H(IP,IQ)*(CSN2-SNN2)
      H(IQ,IP)=H(IP,IQ)
      H(IP,IP)=APP
      H(IQ,IQ)=AQQ
      DO 100 I=1,N
      H(IP,I)=H(I,IP)
100   H(IQ,I)=H(I,IQ)
110   CONTINUE
      IF((IN-1).NE.0) GO TO 120
      IN=0
      GO TO 70
120   IF((ANORM-FNORM).GT.0.0) GO TO 60
      RETURN
      END
```

§5.2 赝势法计算能带

一、赝势法的基本思想

在近自由电子近似中，假定周期势场的起伏很小，类似于(5－28)式把周期势场作傅里叶展开(注意，现在考虑的是三维情况)

$$V(\boldsymbol{r}) = \sum_{n} V_n e^{i\boldsymbol{K}_n\cdot\boldsymbol{r}} \qquad (5-63)$$

因为 $V(\boldsymbol{r})$ 起伏小，则系数 V_n 也很小. V_n 是联系 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n$ 状态之间的矩阵元，V_n 很小意味着不等式

$$\left|E_k^0 - E_{k+K_n}^0\right| \gg V_n \qquad (5-64)$$

能经常被满足(除 $k=0$ 或接近 0 外),从而使计算大大简化.但实际材料中周期势场的起伏并不很小,特别是在原子核附近,库仑吸引作用使得 $V(r)$ 偏离平均值很远(见图 5-3 中(a)).因此(5-64)式的条件并不是经常能满足的,这使得对 k 状态的微扰计算需要包含很多 $k+K_n$ 的平面波的叠加(原则上讲,凡是不满足(5-64)式条件的平面波都要计入),使计算变得很复杂,甚至变得在实际上不可能完成.但是,实验结果表明,对于许多金属材料,近自由电子近似的计算结果与它们的实际能带结构相符.这种表面上看来矛盾的问题,用赝势理论可以得到解释.这就使能带计算大为简化.

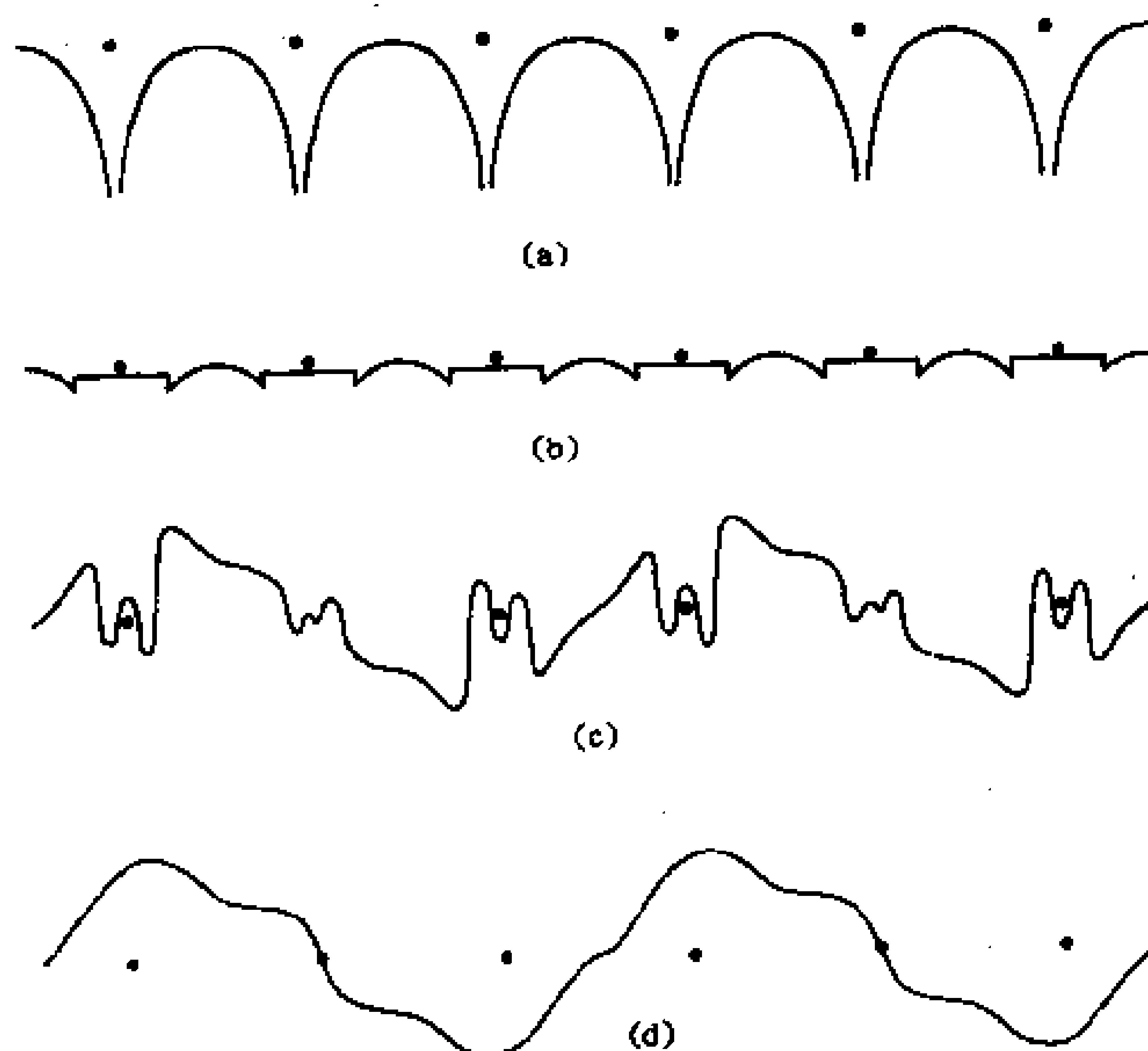


图 5-3 赝势方法的示意图

(a)周期场 $V(r)$ (b)赝势场 $W(r)$

(c)布洛赫波函数 $\psi(r)$ (d)赝波函数 $\varphi(r)$

在固体中，人们关心的是价电子，在原子结合成晶体的过程中，价电子的运动状态发生了很大变化，而内层电子的变化却比较小. 晶体中价电子波函数一般具有如图 5-3(c)所示的形式. 在离子实之间的区域，波函数变化平滑，与自由电子的平面波很相近；而在离子实内部的区域，由于波函数要与离子实内层电子波函数正交，波函数振荡剧烈.

可以证明，与内层电子波函数正交的要求，起了一种排斥势能的作用，它在很大程序上抵消了在离子实内部 $V(r)$的吸引作用. 最初的证明是基于能带计算的正交化平面波法. 由此提出了赝势的概念，即在离子实内部，用假想的势场取代真实的势场. 求解波动方程时，若不改变其能量本征值及离子实之间区域的波函数，则这个假想的势就叫做赝势. 实际采用的赝势总是要使离子实内部的电子波函数尽可能的平坦. 赝势同时概括了离子实的吸引作用和波函数的正交要求，二者是相消的，如图 5-3 中的(b). 由赝势求出的波函数称为赝波函数，如图 5-3 中的(d). 在离子实之间的区域，真实的势和赝势给出同样的波函数.

赝势同时包含了离子势和价电子的作用，是一种有效势，它可以有多种具体形式(在满足一定条件下)，这就是熟知的赝势的非唯一性理论. 我们可以选择某种模型势，其中包含有一个或几个参量，用与实验数据或是与某种精确计算方法算得的结果相比较的方法来确定这些参量. 本章 § 5.3 采用的离子芯模型赝势，就是一例.

使用赝势模型时，还要解决电屏蔽的问题. 与气体中的离子不同，固体中的离子是浸没在电子云中的，它的电荷使电子云极化，这种极化反过来起着屏蔽作用. 可以证明，介电屏蔽作用的结果就是将势场的傅里叶分量 $V(\boldsymbol{K})$除以电子气的介电函数 $\epsilon(\boldsymbol{K})$，$\boldsymbol{K}$ 为倒格矢.

人们用赝势方法对很多金属材料做了能带计算，由于离子势的吸引作用和波函数正交要求二者的作用是相消的，使得计算结

果接近于近自由电子模型．赝势方法也被广泛用于研究半导体中的价带和导带等问题．

二、赝势法计算铝的能带

采用赝势法，系统哈密顿可写为

$$H = T(\boldsymbol{k}) + V_p(\boldsymbol{r}) \tag{5-65}$$

式中 $T(\boldsymbol{k})$为动能项，$V_p(\boldsymbol{r})$为赝势项．

由于势场的周期性，$V_p(\boldsymbol{r})$亦可作傅里叶级数展开：

$$V_p(\boldsymbol{r}) = \sum_{\boldsymbol{K}_n} V_{\boldsymbol{K}_n} e^{i\boldsymbol{K}_n \cdot \boldsymbol{r}} \tag{5-66}$$

如前所述，$\boldsymbol{K}_n$ 为倒格矢，$V_{\boldsymbol{K}_n}$是联系 $\boldsymbol{k}$ 与 $\boldsymbol{k}+\boldsymbol{K}_n$ 状态之间的矩阵元．也正如前面分析的那样，赝势一般较弱，所以 $V_{\boldsymbol{K}_n}$较小．只有当状态能量接近相同时，两个平面波状态的相互作用才是重要的．故只需考虑少数几个平面波，这样久期方程的阶数就很低了．

因为 Al 是面心立方点阵，它的倒格子是体心立方点阵，其第一布里渊区如图 5-4 所示．我们取$\frac{2\pi}{a}=0.823$ a.u.（原子单位）作为波数单位．布区中的对称点 W 相对于原点 Γ 的坐标是$(\frac{1}{2},0,1)$．考虑在 W 点区域的能带，在此点，波矢 $\boldsymbol{k}$ 的正交平面波与波矢为 $\boldsymbol{k}-(0,0,2)$、$\boldsymbol{k}-(1,1,1)$和 $\boldsymbol{k}-(1,\bar{1},1)$的正交平面波的能量相近，故应计入联系 $\boldsymbol{k}$ 与这三个正交平面波的矩阵元 V_{200}和 V_{111}，而与所有其它状态的混合皆可忽略．因此哈密顿可写为

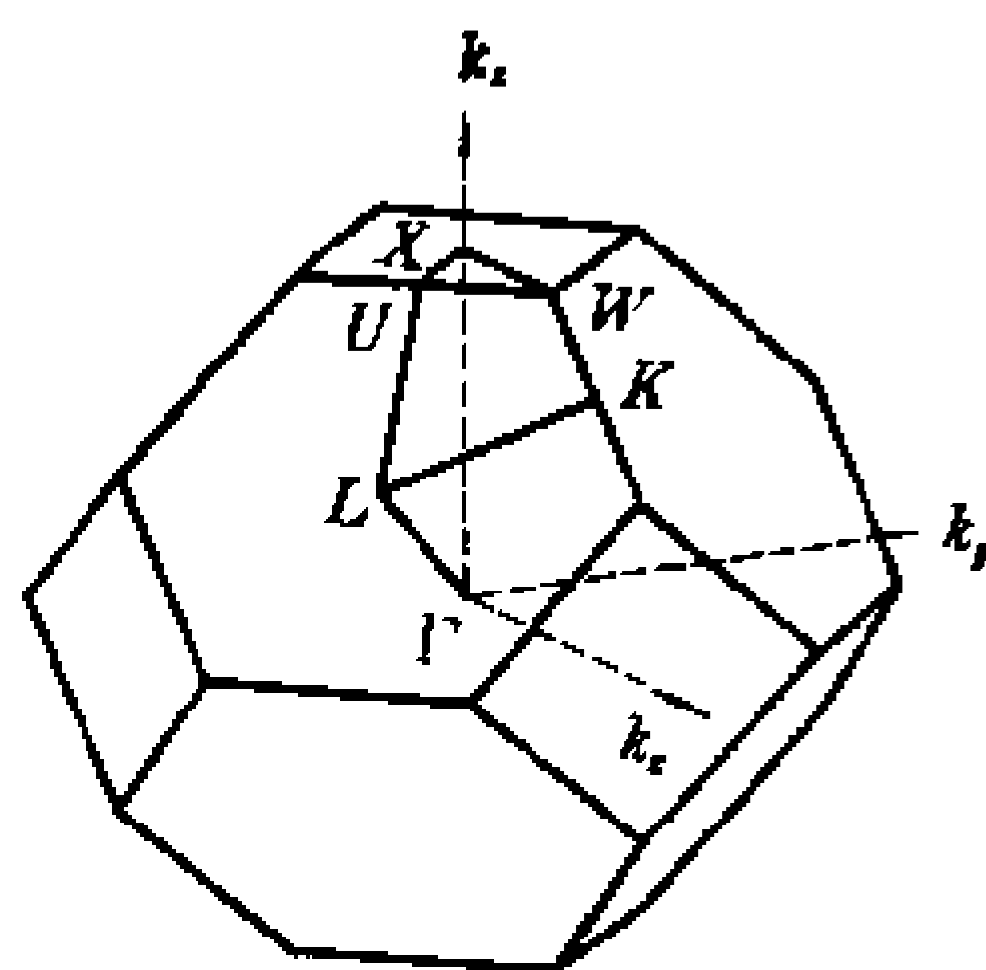


图 5-4 体心立方晶体的简约布里渊区

$$H = \begin{bmatrix} T(k) & V_{200} & V_{111} & V_{111} \\ V_{200} & T[k-(0,0,2)] & V_{111} & V_{111} \\ V_{111} & V_{111} & T[k-(1,1,1)] & V_{200} \\ V_{111} & V_{111} & V_{200} & T[k-(1,-1,1)] \end{bmatrix} \tag{5-67}$$

式中 $T(k)$ 是波矢为 k 的单个正交平面波的能量，V_{200} 和 V_{111} 是赝势的傅里叶分量.

如果认为相邻芯态没有交迭，采用球形近似，$T(k)$ 可表示成

$$T(k) = \alpha k^2 \tag{5-68}$$

这时矩阵 H 中有三个未确定的参数 α, V_{200}, V_{111}，它们可根据用其它方法已计算得到的 W 点 $(\frac{1}{2},0,1)$ 的能量值来确定.

利用方程 $\hat{H}\varphi = E\varphi$（$\varphi$ 为赝波函数），将 $W(\frac{1}{2},0,1)$ 的波矢代入矩阵(5—67)式，解出该矩阵的能量本征值为

$$E = 1.25\alpha - V_{200} \text{ 和 } 1.25\alpha + V_{200} \pm 2V_{111} \tag{5-69}$$

上式中的第一式给出的能级是简并的. 将赫恩(Heine)给出的相应能量的计算值 1.012 Ryd.（简并），1.063 Ryd 和 1.182 Ryd 代入(5—69)式，算得

$$\alpha = 0.8535 \text{ Ryd.}, V_{200} = 0.550 \text{ Ryd. 和 } V_{111} = 0.0295 \text{ Ryd.} \tag{5-70}$$

正像预期的那样，非对角元的值很小.

至此，矩阵 H 完全已知，改变 k 值，可以求出能带内任一点的能量. 上面讨论的是取 4—OPW（四个正交平面波）的计算结果，若使 V_{200}, V_{111} 趋于 0，则得到 1—OPW 的计算结果.

图 5-5 是用按照上述原理编制的程序 5-2 PSPBND 计算，经程序 7-2 PLTCV2 绘出的赝势法计算的 Al 的能带结构. 计算中所取的 ΓX，XW，WΓ，ΓU 和 UX 是体心立方倒格子的五个高对称轴. 图(*a*)是 1—OPW，图(*b*)是 4—OPW 的结果. 比较两图可见，

在远离布里渊区边界的区域，从 1－OPW 和 4－OPW 计算的 E-k 关系类似，具有近自由电子能带的抛物线特征. 而在布区边界上，两者相差较大，例如 1－OPW 的结果是高度简并的，而 4－OPW 计算的能带分开，出现能隙. 由此可见，在布区边界部分，应取较多的正交平面波，才能得到正确的结果. 由于程序中计算 ΓX 轴的能带时实际上只用了 2×2 的哈密顿矩阵，故只算出了两个能带，ΓX 轴上能量较高的两个能带未予绘出.

程序 5-2　赝势法计算金属铝的能带

一、程序名：PSPBND

二、功能

用 1－OPW 或 4－OPW 的赝势法，计算金属 Al 的能带结构.

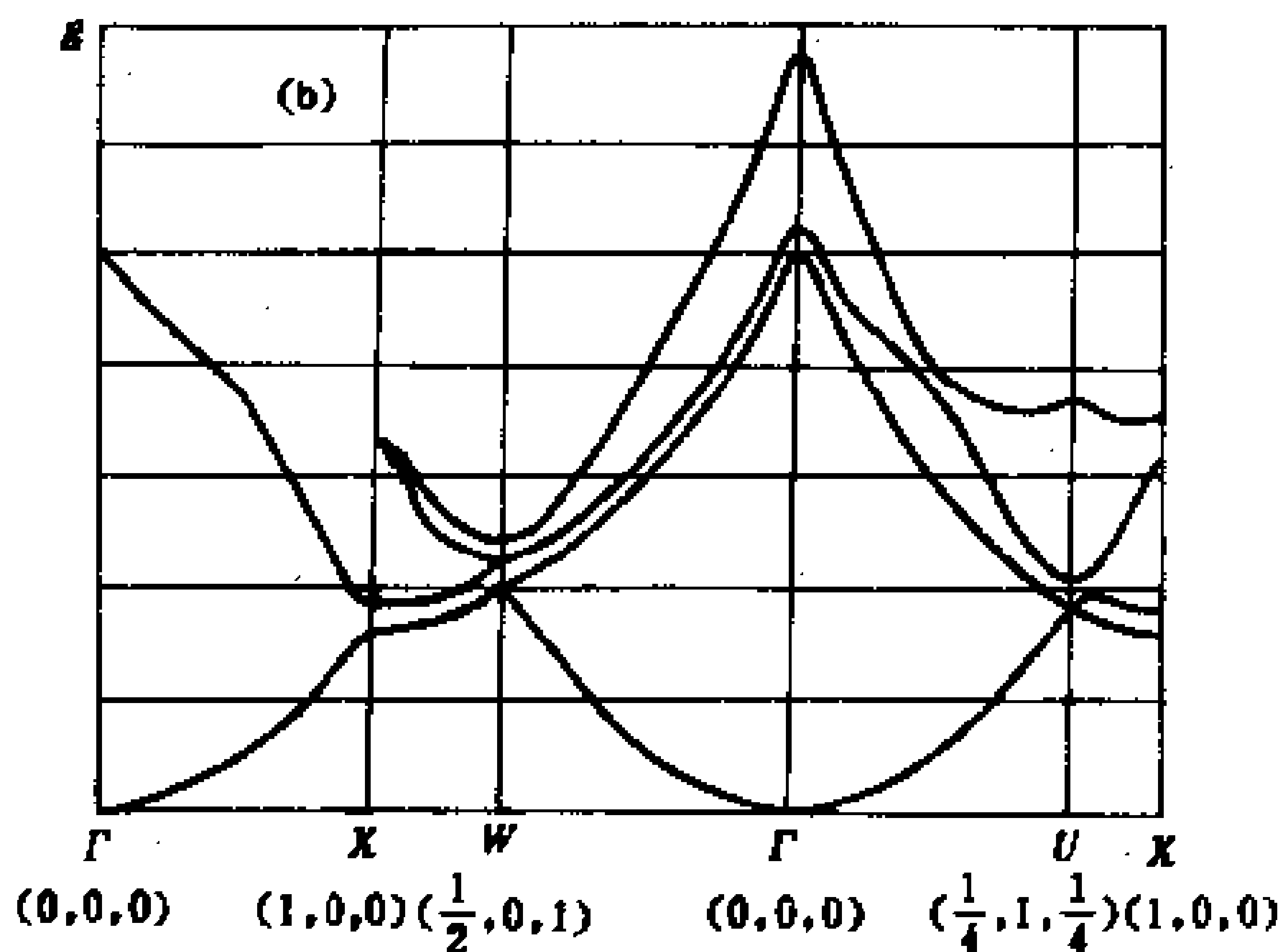
三、原理

1. 根据输入的正交平面波数目，程序自动赋予 Al 的相应的赝势参量：赝势傅里叶分量的系数和动能项的比例系数.

2. 选定体心立方倒格子的五个高对称轴 ΓX，XW，WΓ，ΓU 和 UX 在第一布里渊区中的部分，将其等分. 所得到的倒格点可描述电子的状态，即波矢 $\boldsymbol{k}$.

3. 对每一个对称轴上的给定点 $\boldsymbol{k}$，按照(5－67)和(5－68)式建立哈密顿矩阵. 调用子程序 EIGRARP 和 MATEIGP，解本征值方程(5－26)，得到该点的四个能量本征值 $E_s(\boldsymbol{k})$.

4. 为了将各对称轴的能带绘在同一图上，取累加波矢 $\boldsymbol{k}'$ 代替真实波矢 $\boldsymbol{k}$. 方法是：将各点的波矢 $\boldsymbol{k}$ 按 ΓX，XW，WΓ，ΓU 和 UX 的顺序排列，ΓX 的真实波矢即累加波矢，XW 轴上的累加波矢是



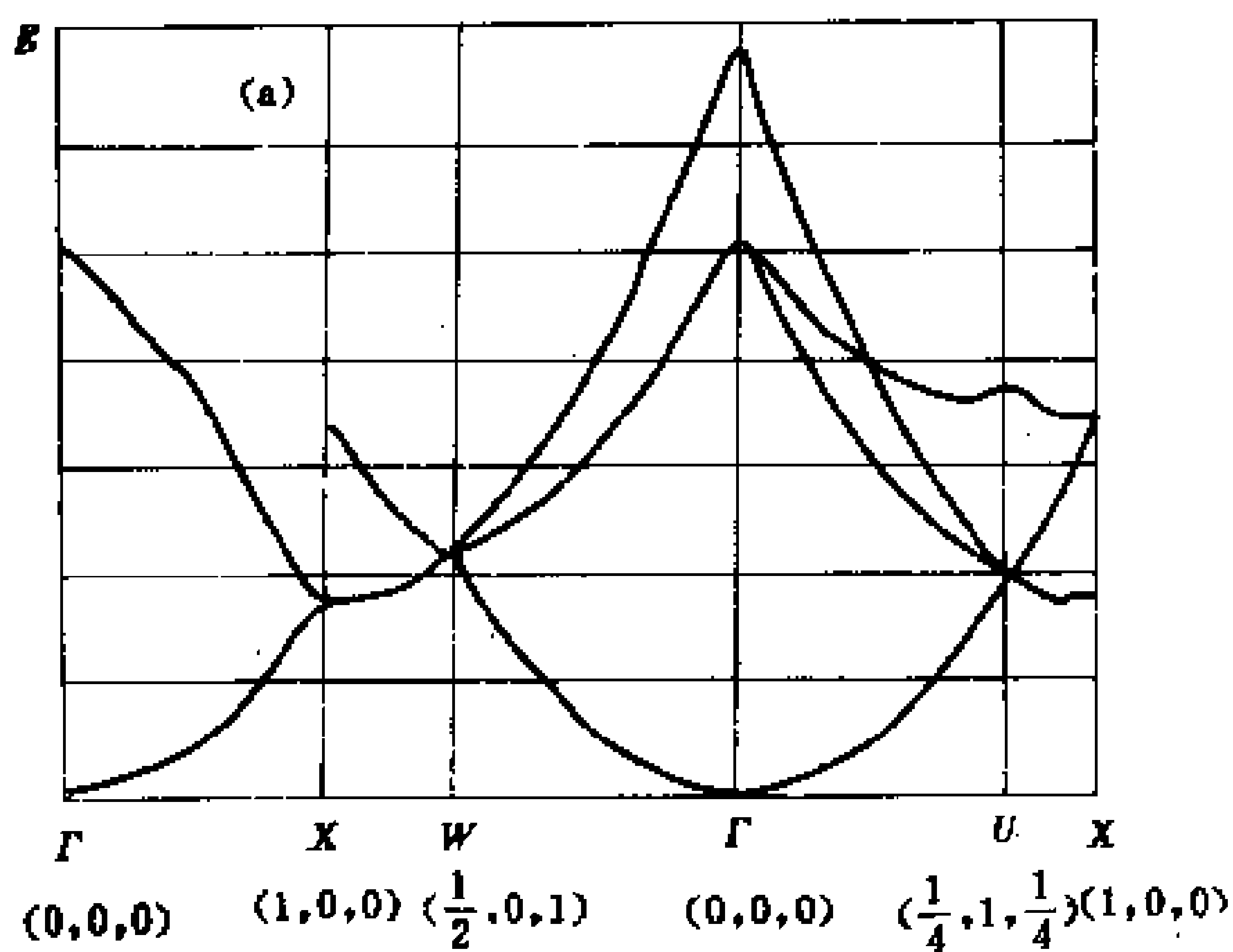


图 5-5　赝势法计算的 Al 的能带结构

(*a*)1—OPW；(*b*)4—OPW

真实波矢加上前一轴 ΓX 的端点 X 的累加波矢. WΓ 轴上的累加

波矢是其实波矢加上 XW 轴末端 W 的累加波矢. 余此类推,完成 k 至 k'的变换.

5. 生成输出文件 ALBDAT. 包括累加波矢总数、累加波矢的值 k'以及相应的能量本征值 $E_n(k')$. 调用作图程序 7-2 PLTCV2 绘能带图.

四、流程图 5-2

五、变量说明

* 为输入变量,+为输出变量.

NOPW*:所取的正交平面波数目. 1 为 1—OPW,4 为 4—OPW.

V200,V111:分别是赝势的傅里叶分量的系数 V_{200}和 V_{111}.

ALPHA:动能项的比例系数 α.

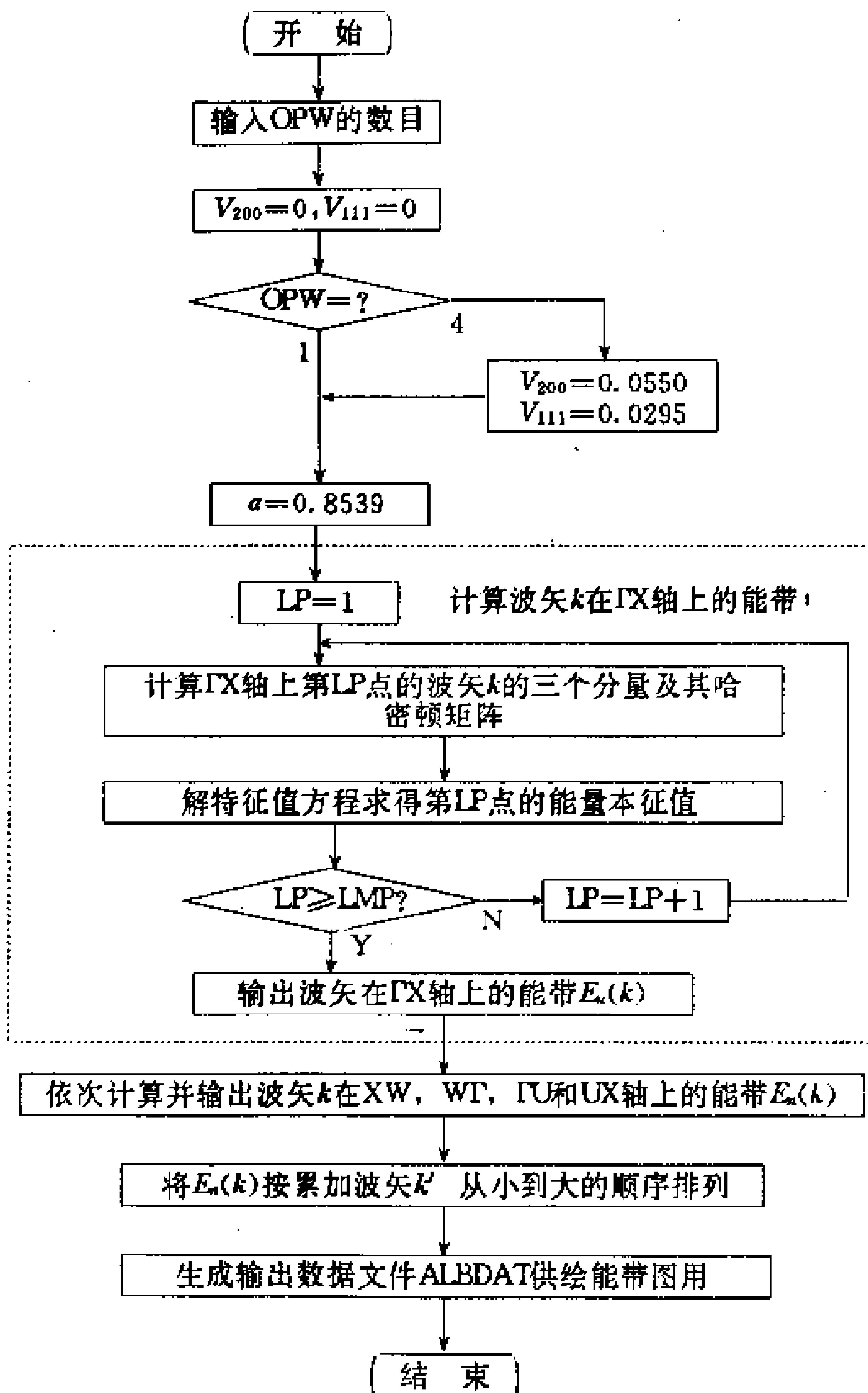
GAMAX,XW,WGAMA,GAMAU,UX,TOTAL:前五个分别是体心立方倒格子的五个主要对称轴 ΓX,XW,WΓ,ΓU 和 UX 在第一布里渊区中的长度. TOTAL 是它们的总和. 单位为$\frac{2\pi}{a}$,a 为晶格常数.

LM,LMP:(LMP-1)为将对称轴从始点到终点所等分的段数. 对于 ΓX,XW,WΓ,ΓU 和 UX 轴,程序分别取 LMP=11, 5,10,10 和 5. LM=41 是上述五个轴的 LMP 的总和.

K1,K2,K3:在对称轴上第 LP 点(LP=1,LMP)的波矢 k 的三个分量 k_x,k_y 和 k_z.

KK(L,I)+:L=1,LM,I=1,3. 将程序所取的对称轴上的点按 ΓX,XW,WΓ,ΓU 和 UX 的顺序重新统一编号时,第 L 点的波矢的三个分量 k_x,k_y,k_z.

KAXIS(L)+:L=1,LM. 统一编号的第 L 点的累加波矢,它是该点的真实波矢加上前一个对称轴上最后一个点的累加波矢. 此累加波矢用作绘制关于 ΓXWΓUX 的能带图的


开 始
输入OPW的数目
$V_{200}=0, V_{111}=0$
OPW=?
4
1
$V_{200}=0.0550$
$V_{111}=0.0295$
$a=0.8539$
LP=1
计算波矢k在ΓX轴上的能带：
计算ΓX轴上第LP点的波矢k的三个分量及其哈密顿矩阵
解特征值方程求得第LP点的能量本征值
LP≥LMP?
N
LP=LP+1
Y
输出波矢在ΓX轴上的能带$E_n(k)$
依次计算并输出波矢k在XW，WT，ΓU和UX轴上的能带$E_n(k)$
将$E_n(k)$按累加波矢k′从小到大的顺序排列
生成输出数据文件ALBDAT供绘能带图用
结 束

流程图5－2

横坐标.

ELEX(L,IN)⁻,EX(IN);L=1,LM,IN=1,4. 第L个波矢第IN个能态的能量本征值,绘能带图时作为纵坐标.

六、子程序说明

1. *HAMILT*(*K*1,*K*2,*K*3,*NOPW*,*H*)

按照(5－67)和(5－68)式,计算波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的哈密顿矩阵 H. K1,K2 和 K3 是 $\boldsymbol{k}$ 的三个分量,NOPW 为正交平面波数目.

2. ARRANG(Y,NP,NG,X,W)

将自变量数组 X(NP)和函数数组 Y(NP,NG)按自变量从小到大的顺序重新排队. W 为工作数组.

3. EIGRARP(H,EA,W,N)和 MATEIGP(H,N)

计算实对称矩阵 H 的本征值 EA 的子程序. 它们与子程序 EIGRAR 和 MATEIG 类似,只是此处省略了计算本征矢的部分. 关于 EIGRAR 和 MATEIG 的详细说明参见程序 3-1 ELWAVE.

七、计算实例

由于本程序只计算铝的能带,有关参数都已在程序中设定,用户只需按屏幕提问,键入所选择的正交平面波数目即可. 如需计算其它材料的能带结构,用户应在程序中改动有关部分.

程序运行后,产生如 OUT 的输出文件,记录在五个高对称轴上波矢 $\boldsymbol{k}$ 的三个分量和相应的能量本征值 $E_n(\boldsymbol{k})$. 程序还自动生成输出数据文件 ALBDAT,记录累加波矢的总数,累加波矢的值 k' 和相应的能量本征值 $E_n(k')$,供程序 7-2 PLTCV2 在屏幕上绘图并打印输出用. 绘图时输入的数据为 NCV＝4,XMIN＝0,XMAX＝4,IXSCL＝0,YMIN＝0,YMAX＝3.5,IYSCL＝7. 结果见图 5-5.

运行指令:PSPBND OUT

八、源程序:PSPBND・FOR

```
                    PROGRAM PSPBND
      REAL * 8 H(4,4),H1(4,4),EX(4),W(4),ELEX(41,4)
      REAL K1,K2,K3,KAXIS(41),KK(41,3)
      COMMON ALPHA,V200,V111
      DATA GAMAX,XW,WGAMA,GAMAU,UX,TOTAL/
     /       1.0, 0.5,1.118,1.06,0.3536,4.0316/
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      OPEN(10,FILE='ALBDAT',STATUS='NEW')
      WRITE( * ,10)
10    FORMAT (' INPUT THE NUMBER OF OPW ',
     /          '(1:1-OPW; 4:4-OPW): NOPW = '\)
      READ( * , * ) NOPW
      WRITE(6,20) NOPW
20    FORMAT('  CALCULATE THE ELECTRON ENERGY '
     /  ,'BAND OF ALUMINUM BY PSEUDO POTENTIAN'
     /  ,/,' METHOD WITH ',I1,'-OPW',/)
      V200=0.0
      V111=0.0
      IF(NOPW.EQ.1) GO TO 30
      IF(NOPW.NE.4) GO TO 700
      V200=0.0550
      V111=0.0295
30    ALPHA=0.8535
      WRITE( * ,100)
      WRITE(6,100)
100   FORMAT (/' THE E-K DATA FOR THE SYMMISTRY '
     /          ,'AXIS OF GAMMA-X (0,0,0)-(0,0,1):')
      WRITE( * ,110)
      WRITE(6,110)
110   FORMAT(' (K1 , K2 , K3)',10X,'EX1',7X,
     /          'EX2',7X,'EX1',6X,'EX2')
      DO 170 LP=1,11
      K3=0.1 * FLOAT(LP-1)
      K1=0.0
      K2=0.0
```

```
      KK(LP,1)=K1
      KK(LP,2)=K2
      KK(LP,3)=K3
      KAXIS(LP)=K3
      CALL HAMILT(K1,K2,K3,4,H)
      DO 130 I=1,4
      DO 130 J=1,4
      IF(I.EQ.J) GO TO 120
      H1(I,J)=0.0
120   H1(I,J)=H(I,J)
130   CONTINUE
      H1(1,2)=V200
      H1(2,1)=V200
      CALL EIGRAR(H,EX,W,4)
      DO 140 INP=1,2
      IN=INP+2
140   ELEX(LP,IN)=EX(INP)
      CALL EIGRAR(H1,EX,W,4)
      DO 150 IN=1,2
150   ELEX(LP,IN)=EX(IN)
      WRITE(*,160) (KK(LP,I),I=1,3),
     /                   (ELEX(LP,IN),IN=1,4)
      WRITE(6,160) (KK(LP,I),I=1,3),
     /                   (ELEX(LP,IN),IN=1,4)
160   FORMAT(1X,'(',F4.2,1X,F4.2,1X,F4.2,')',
     /          3X,4F10.4)
170   CONTINUE
      WRITE(*,200)
      WRITE(6,200)
200   FORMAT (/' THE E-K DATA FOR THE SYMMISTRY'
     /          ,' AXIS OF X-W (0,0,1)-(0.5,0,1):')
      WRITE(*,210)
      WRITE(6,210)
210   FORMAT(' (K1   , K2   , K3)',10X,'EX1',7X,
     /          'EX2',7X,'EX3',6X,'EX4')
      DO 230 LP=1,5
      K1=0.1*FLOAT(LP)
      K2=0.0
```

```
      K3=1.0
      L=LP+11
      KAXIS(L)=K1+1.0
      KK(L,1)=K1
      KK(L,2)=K2
      KK(L,3)=K3
      CALL HAMILT(K1,K2,K3,4,H)
      CALL EIGRAR(H,EX,W,4)
      DO 220 IN=1,4
220   ELEX(L,IN)=EX(IN)
      WRITE(*,160) (KK(L,I),I=1,3),
     /                  (ELEX(L,IN),IN=1,4)
      WRITE(6,160) (KK(L,I),I=1,3),
     /                  (ELEX(L,IN),IN=1,4)
230   CONTINUE
      WRITE(*,300)
      WRITE(6,300)
300   FORMAT(/' THE E-K DATA FOR THE SYMMISTRY'
     /   ,' AXIS OF GAMMA-W (0,0,0)-(0.5,0,1):')
      WRITE(*,210)
      WRITE(6,210)
      DO 320 LP=1,10
      K2=0.0
      K3=0.1*FLOAT(LP-1)
      K1=0.5*K3
      L=LP+16
      KK(L,1)=K1
      KK(L,2)=K2
      KK(L,3)=K3
      KAXIS(L)=GAMAX+XW+WGAMA*(1.0-K3)
      CALL HAMILT(K1,K2,K3,4,H)
      CALL EIGRAR(H,EX,W,4)
      DO 310 IN=1,4
310   ELEX(L,IN)=EX(IN)
      WRITE(*,160) (KK(L,I),I=1,3),
     /                  (ELEX(L,IN),IN=1,4)
      WRITE(6,160) (KK(L,I),I=1,3),
     /                  (ELEX(L,IN),IN=1,4)
```

```
320    CONTINUE
       WRITE( * ,400)
       WRITE(6,400)
400    FORMAT(/' THE E-K DATA FOR THE SYMMISTRY',
      / ' AXIS OF GAMMA-U (0,0,0)-(0.25,0.25,1),')
       WRITE( * ,210)
       WRITE(6,210)
       DO 420 LP=1,10
       K3=0.1 * FLOAT(LP)
       K1=0.25 * K3
       K2=K1
       L=LP+26
       KK(L,1)=K1
       KK(L,2)=K2
       KK(L,3)=K3
       KAXIS(L)=GAMAX+XW+WGAMA+GAMAU * K3
       CALL HAMILT(K1,K2,K3,4,H)
       CALL EIGRAR(H,EX,W,4)
       DO 410 IN=1,4
410    ELEX(L,IN)=EX(IN)
       WRITE( * ,160) (KK(L,I),I=1,3),
      /                 (ELEX(L,IN),IN=1,4)
       WRITE(6,160) (KK(L,I),I=1,3),
      /                 (ELEX(L,IN),IN=1,4)
420    CONTINUE
       WRITE( * ,500)
       WRITE(6,500)
500    FORMAT(/' THE E-K DATA FOR THE SYMMISTRY'
      /   ,' AXIS OF U-X (0.25,0.25,1)-(0,0,1),')
       WRITE( * ,210)
       WRITE(6,210)
       DO 520 LP=1,5
       K3=1.0
       K1=0.2 * 0.25 * FLOAT(LP-1)
       K2=K1
       L=LP+36
       KK(L,1)=K1
       KK(L,2)=K2
```

```
      KK(L,3)=K3
      KAXIS(L)=TOTAL-UX * K1 * 4.0
      CALL HAMILT(K1,K2,K3,4,H)
      CALL EIGRAR(H,EX,W,4)
      DO 510 IN=1,4
510   ELEX(L,IN)=EX(IN)
      WRITE( * ,160) (KK(L,I),I=1,3),
     /               (ELEX(L,IN),IN=1,4)
      WRITE(6,160) (KK(L,I),I=1,3),
     /               (ELEX(L,IN),IN=1,4)
520    CONTINUE
      CALL ARRANG(ELEX,41,4,KAXIS,W)
      WRITE(10,'(3X,"41")')
      DO 600 L=1,41
      WRITE( * ,610) KAXIS(L),(ELEX(L,IN),IN=1,4)
600   WRITE(10,610) KAXIS(L),(ELEX(L,IN),IN=1,4)
610   FORMAT(1X,5F10.4)
      CLOSE(10)
700   STOP
      END
        SUBROUTINE HAMILT(K1,K2,K3,NOPW,H)
      REAL * 8 H(NOPW,NOPW)
      REAL K1,K2,K3
      COMMON ALPHA,V200,V111
      H(1,1)=K1 * K1+K2 * K2+K3 * K3
      H(2,2)=K1 * K1+K2 * K2+(K3-2) * (K3-2)
      K1=(K1-1) * (K1-1)
      K3=(K3-1) * (K3-1)
      K1=K1+K3
      H(3,3)=K1+(K2-1) * (K2-1)
      H(4,4)=K1+(K2+1) * (K2+1)
      DO 10 I=1,NOPW
      H(I,I)=ALPHA * H(I,I)
10    CONTINUE
      MA=NOPW-1
      DO 20 II=1,MA
      IK=II+1
      DO 20 JJ=IK,NOPW
```

```
      H(II,JJ)=V111
20    CONTINUE
      H(1,2)=V200
      H(3,4)=V200
      DO 40 I=1,NOPW-1
      DO 30 J=2,NOPW
      H(J,I)=H(I,J)
30    CONTINUE
40    CONTINUE
      RETURN
      END
        SUBROUTINE ARRANG(Y,NP,NG,X,W)
      DOUBLE PRECISION Y(NP,NG),W(NG)
      DIMENSION X(NP)
      DO 30 J=1,NP-1
      DO 20 K=J+1,NP
      IF((X(J)-X(K)).LE.0.0) GO TO 20
      XW=X(J)
      X(J)=X(K)
      X(K)=XW
      DO 10 I=1,NG
      W(I)=Y(J,I)
      Y(J,I)=Y(K,I)
      Y(K,I)=W(I)
10    CONTINUE
20    CONTINUE
30    CONTINUE
      RETURN
      END
        SUBROUTINE EIGRARP(H,EA,W,N)
      DOUBLE PRECISION H(N,N),EA(N),W(N)
      CALL MATEIGP(H,N)
      DO 10 I=1,N
      EA(I)=H(I,I)
10    CONTINUE
      DO 30 J=1,N-1
      DO 20 K=J+1,N
      IF((EA(J)-EA(K)).LE.0.0) GO TO 20
```

```
      W(J)=EA(J)
      EA(J)=EA(K)
      EA(K)=W(J)
20    CONTINUE
30    CONTINUE
      RETURN
      END
        SUBROUTINE MATEIGP(H,N)
      REAL * 8 H(N,N),ANORM
      E=0.000001
      CONSTF=FLOAT(N)
      IN=0
      ANORM=0.0
      DO 20 J=1,N
      DO 10 I=1,N
      IF((J-I).EQ.0) GO TO 10
      ANORM=ANORM+H(I,J) * H(I,J)
10    CONTINUE
20  CONTINUE
      ANORM=DSQRT(ANORM)
      FNORM=ANORM * E
      30      ANORM=ANORM/CONSTF
40    DO 80 IQ=2,N
      M=IQ-1
      DO 80 IP=1,M
      IF((DABS(H(IP,IQ))-ANORM).LE.0.0) GO TO 80
      IN=1
      UA=-H(IP,IQ)
      VA=(H(IP,IP)-H(IQ,IQ))/2.0
      WA=UA/(SQRT(UA * UA+VA * VA))
      IF (VA.LT.0.0) WA=-WA
      SNN=WA/(SQRT(2.0 * (1.0+SQRT(1.0-WA * WA))))
      SNN2=SNN * SNN
      CSN=SQRT(1.0-SNN2)
      DO 60 I=1,N
      IF ((I-IP).EQ.0) GO TO 50
      IF ((I-IQ).EQ.0) GO TO 50
      B=H(I,IP) * CSN-H(I,IQ) * SNN
```

```
      H(I,IQ)=H(I,IP)*SNN+H(I,IQ)*CSN
      H(I,IP)=B
50    CONTINUE
60    CONTINUE
      CSN2=CSN*CSN
      STC=SNN*CSN
      APP=H(IP,IP)*CSN2+H(IQ,IQ)*SNN2
     /              -2.0*H(IP,IQ)*STC
      AQQ=H(IP,IP)*SNN2+H(IQ,IQ)*CSN2
     /              +2.0*H(IP,IQ)*STC
      H(IP,IQ)=(H(IP,IP)-H(IQ,IQ))*STC
     /              +H(IP,IQ)*(CSN2-SNN2)
      H(IQ,IP)=H(IP,IQ)
      H(IP,IP)=APP
      H(IQ,IQ)=AQQ
      DO 70 I=1,N
      H(IP,I)=H(I,IP)
70    H(IQ,I)=H(I,IQ)
80    CONTINUE
      IF((IN-1).NE.0) GO TO 90
      IN=0
      GO TO 40
90    IF((ANORM-FNORM).GT.0.0) GO TO 30
      RETURN
      END
```

§5.3 赝势法计算晶体铝的电子密度分布

关于电子密度分布的重要性，在5.1.5中已经叙述.本节选用模型赝势，并考虑价电子相互作用，计算晶体Al(110)面的电子密度分布.

采用赝势代替晶体真实势场后，单电子薛定谔方程成为

$$[T + W(\boldsymbol{r})]\varphi_k = E_k\varphi_k \qquad (5-71)$$

式中 $W(\boldsymbol{r})$为赝势.将赝波函数 φ_k 写成平面波波函数的线性组合：(令 $\boldsymbol{K}_i$ 为倒格矢)

$$\varphi_k = \sum_i a_i |k + K_i\rangle \quad (5-72)$$

如果以 $a_0(k)$为单位，那么 $K_i=0$ 的项即为零级波函数，按照微扰理论，在一级近似下，其余的系数为

$$a_i(k) = \frac{\langle k + K_i|W(r)|K_i\rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |k + K_i|^2)} \quad (5-73)$$

由此得到电子的几率分布函数

$$\varphi_k^* \varphi_k = [1 + \sum_i{}' a_i(k)e^{iK_i r} + a_i^*(k)e^{-iK_i r}] \quad (5-74)$$

对于所有电子，上式中的常数项皆相同，反映它们的差异的是振荡的一级项. 遍及所有 K_i 求和，就得到总的电子密度(常数项除外)：

$$n(r) = \left(\frac{2}{(2\pi)^3}\right)\sum_i{}'\int d^3k[a_i(k)e^{iK_i\cdot r} + a_i^*(k)e^{-iK_i\cdot r}]$$

$$(5-75)$$

由于晶体的周期性，可以对 $n(r)$进行傅里叶展开

$$n(r) = \sum_i{}' n_i e^{iK_i\cdot r} \quad (5-76)$$

只考虑单个 n_i，比较(5—75)和(5—76)式，可以看到有两项对 n_i 有贡献，它们可写成

$$n_i = \left(\frac{2}{(2\pi)^3}\right)\int d^3k[a_i(k) + a_{-i}^*(k)] \quad (5-77)$$

如果我们用 $a_{-i}^*(-k)$代替 $a_{-i}^*(k)$，遍及$-k$ 和 k 积分，其结果不变. 另外由(5—73)式可知，$a_{-i}^*(-k)=a_i(k)$，所以(5—77)式中的两项相等. 这样利用(5—73)式，可将(5—77)式改写为

$$n_i = \frac{4}{(2\pi)^3}\int \frac{d^3k\langle k + K_i|W|k\rangle}{\frac{\hbar^2}{2m}(k^2 - |k + K_i|^2)} \quad (5-78)$$

如果赝势 W 是局域势，则$\langle k+K|W|k\rangle$与 k 无关，可将其取出积分号. 这时(5—78)式成为

$$n_i = \frac{4\langle k + K_i|W|k\rangle}{(2\pi)^3 \frac{\hbar^2}{2m}}\int_{-k_F}^{k_F} \frac{dk_z \pi(k_F^2 - k_z^2)}{-K_i^2 - 2K_i k_z} \quad (5-79)$$

式中 k_z 是 k 沿 K_i 方向的分量. (5－79)式可用标准积分表进行积分;得到

$$n_i = -\frac{mk_F\langle k+K_i|W|k\rangle}{2\pi^2\hbar^2}\left(\frac{1-\eta^2}{2\eta}\ln\left|\frac{1+\eta}{1-\eta}\right|+1\right) \tag{5-80}$$

此处 $\eta=\frac{K_i}{2k_F}$.

至此已从赝势得到了电子密度,下面再利用电子密度来计算屏蔽势. 引用静电势和电荷密度关系的泊松方程

$$\nabla^2\Phi = -4\pi\rho \tag{5-81}$$

将上式变换成屏蔽势和电子密度的傅里叶分量 n_i 之间的关系后,可写成:

$$W'_i = 4\pi e^2 n_i/K_i^2 \tag{5-82}$$

式中 $W'_i=\langle k+K_i|W|k\rangle-\langle k+K_i|W^0|k\rangle$. 利用(5－80)和(5－81)式可消去 n_i,并利用非屏蔽矩阵元和屏蔽矩阵元的关系

$$\langle k+K_i|W|k\rangle = \langle k+K_i|W^0|k\rangle/\varepsilon(k_i) \tag{5-83}$$

解出 $\langle k+K_i|W|k\rangle$. (5－83)式中的 $\varepsilon(K_i)$ 为哈垂(Hartree)介电函数,具有下面形式:

$$\varepsilon(K_i) = 1+\frac{me^2}{2\pi k_F\hbar^2\eta^2}\left(\frac{1-\eta^2}{2\eta}\ln\left|\frac{1+\eta}{1-\eta}\right|+1\right) \tag{5-84}$$

如果在位置 $R_1,R_2,\cdots,R_j,\cdots R_N$ 有 N 个离子,那么在 r 处的电子的赝势可写为

$$W^0(r) = \sum_j W^0(|r-R_j|) \tag{5-85}$$

这时

$$\begin{aligned}\langle k+K_i|W^0(r)|k\rangle &= \frac{1}{\Omega}\int e^{-i(k+K_i)\cdot r}\sum_j W^0(|r-R_j|)e^{ik\cdot r}d\tau \\ &= \frac{1}{\Omega}\sum_j e^{-iK_i\cdot R_j}\int e^{-i(k+K_i)\cdot(r-R_j)}W^0 \\ &\quad (|r-R_j|)e^{ik\cdot(r-R_j)}d\tau\end{aligned} \tag{5-86}$$

在最后积分中，$r-R_j$ 已经变成标准变量. 为方便起见，将此矩阵元写成下列形式：

$$\langle k+K_i|W^0(r)|k\rangle = s(K_i)\langle k+K_i|W^0|k\rangle \quad (5-87)$$

式中
$$s(k_i)=\frac{1}{N}\sum_j e^{-iK_i\cdot R_j} \quad (5-88)$$

称为结构因子，它与 § 2.2 定义的结构因数 $a(k)$ 的关系是 $a(k)=N\langle s(k)s^*(k)\rangle$.

$$\langle k+K_i|W^0|k\rangle=\frac{1}{\Omega_0}\int e^{-i(k+K_i)\cdot(r-R_j)}W^0(|r-r_j|)e^{ik\cdot(r-R_j)}d\tau, \quad (5-89)$$

$\Omega_0=\frac{\Omega}{N}$ 为每个离子的体积.

由(5—82)式可得

$$n_i=\frac{K_i^2W'_i}{4\pi e^2} \quad (5-90)$$

考虑相对电荷密度(价电子实际分布密度与均匀分布时的比值)$P(r)$

$$P(r)=\frac{n(r)\Omega_0}{Z} \quad (5-91)$$

式中 Z 为每个离子的导电电子数. 略去(5—74)式中的常数项，相对密度成为

$$P'(r)=\sum_i{}' \rho_i s(K_i)e^{iK_i\cdot r} \quad (5-92)$$

其中
$$\rho_i=\frac{\Omega_0K_i^2W'_i}{4\pi Ze^2} \quad (5-93)$$

称为相对电荷密度形式因子.

因为费米波矢
$$k_F=\left(\frac{3\pi^2Z}{\Omega_0}\right)^{1/3} \quad (5-94)$$

所以
$$\rho_i=\frac{3\pi}{4e^2k_F}\left(\frac{K_i}{k_F}\right)^2W'_i \quad (5-95)$$

现在返回来考虑(5—74)式中的常数项($K_i=0$). 它是零级项. 因为在赝势理论中，应该用正交平面波代替平面波，这相当于

在每个位置局域损失(Z^*-Z)个电子，Z^*称为有效电荷，它可由理论计算得到. 当重新归一化成用$\frac{Z^*}{Z}$代替一个均匀的单位相对电荷时，$P(r)$可写为：

$$P(r)=\frac{Z^*}{Z}+\sum_i{}'\rho_i s(K_i)e^{iK_i\cdot r} \tag{5-96}$$

由理论计算可知

$$Z^*=(1+\langle k|\hat{P}|k\rangle)Z \tag{5-97}$$

式中$\hat{P}$为投影算符. 所以

$$\frac{Z^*}{Z}=1+\langle k|\hat{P}|k\rangle \tag{5-98}$$

对于 Al，理论计算得$\langle k|\hat{P}|k\rangle=0.0790$，这时(5－98)式可写为

$$\frac{Z^*}{Z}=1+0.0790 \tag{5-99}$$

由(5－88)式可知，当K_i为倒格点波矢K_j时，结构因子$s(K_j)=1$，为其它值时$s(K_i)=0$，故(5－96)式可写为

$$P(r)=1+\langle k|\hat{P}|k\rangle+\sum_j{}'\rho_j e^{iK_j\cdot r} \tag{5-100}$$

结构因子为实数，且对应每个K_j项，有一个$-K_j$项(关于倒易原点对称)，故(5－100)式成为

$$P(r)=1+\langle k|\hat{P}|k\rangle+2\sum_j{}'\rho_j\cos(K_j\cdot r) \tag{5-101}$$

从理论上讲，上式应对倒空间所有倒格点(无穷多个)求和，但实际计算时是无法实现的，一般取$\frac{K_j}{k_F}\leqslant5.0$就足够了.

下面讨论计算 Al(110)截面的电子密度分布时倒格点的选取，此时可选晶带[110]倒易面网上的点. 作(5－101)式的计算时，所有关于原点对称的两个倒格点，都只需取其中一个. 所以，在图 5-6 上，以实心点代表的第零层点中，只需取虚线以右的那部分点就够了，其它层的倒格点可从第零层倒格点平移得到，同样也只需取其中的一半.

为了计算赝势形状因子$\langle k+K_i|W^0(r)|k\rangle$，可选择合理的赝

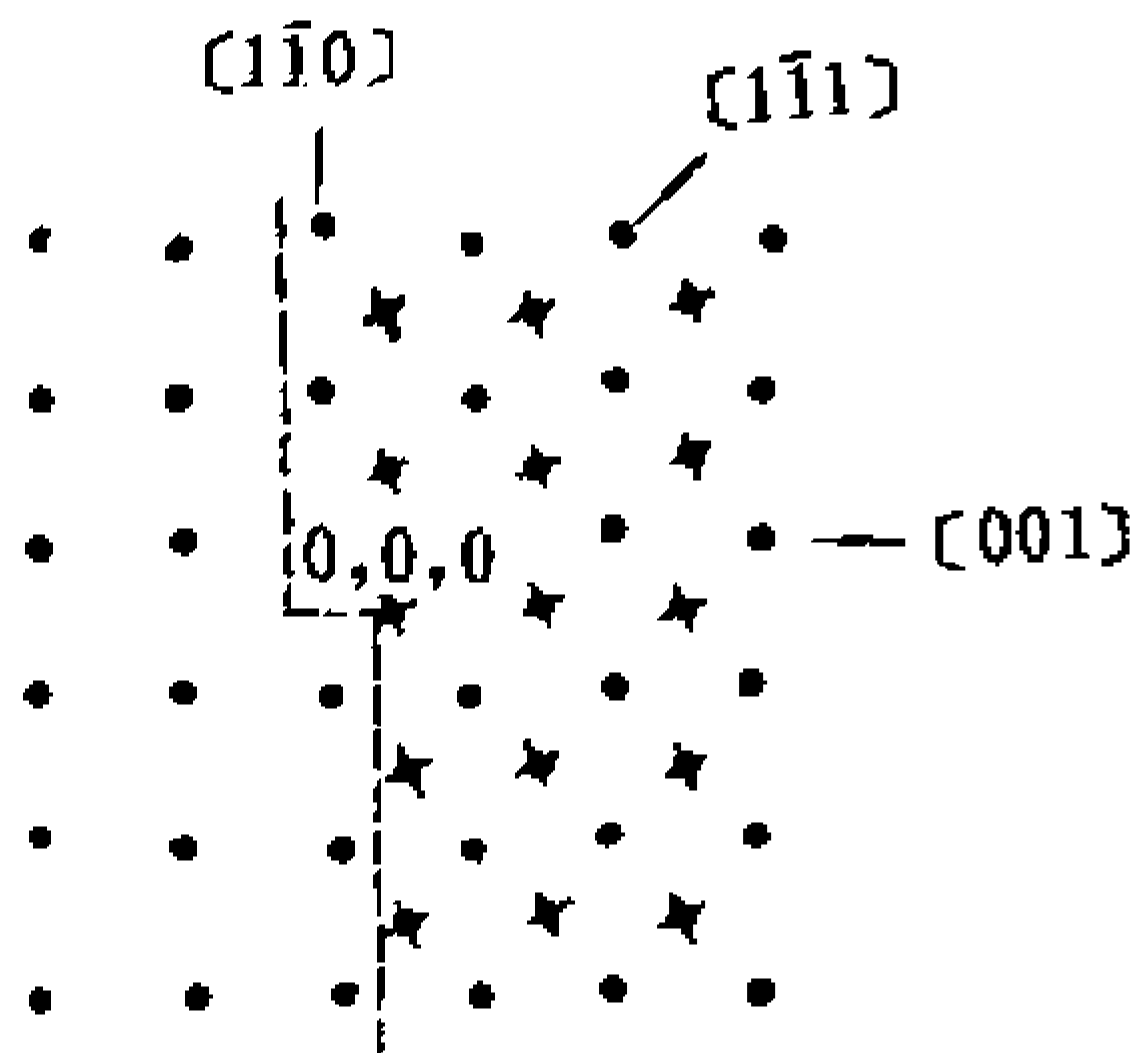


图 5-6　Al 晶带[110]倒易面上的点·实心点属于第零层,加叉点属于第一层

势 $W^0(r)$. 程序 5-3 PSPELD 采用了在离子芯模型赝势($W^0(r)=-\frac{Ze^2}{r}+\beta\delta(r)$)基础上加以修正后得到的模型赝势:

$$W^0(r)=-\frac{Ze^2}{r}+\frac{\beta}{[1+(K_ir_c)^2]^2}\delta(r) \qquad (5-102)$$

式中 r_c、β 分别为核间距离及其相互作用排斥强度,它们由晶体的振动光谱确定. 对于晶体 Al,$\beta=41.4$ Ryd · Bohr^3;$r_c=0.2$ Bohr;δ 函数可写成下列形式:

$$\delta(r)=(2\pi)^{-3}\int d\boldsymbol{k}\exp(i\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{r}) \qquad (5-103)$$

考虑屏蔽效应后有

$$W^0(r)=-\frac{ze^2}{r}\exp(-k_s\cdot r)+\frac{\beta}{[1+(K_ir_c)^2]^2}\delta(r) \qquad (5-104)$$

$\frac{1}{k_s}$称为托马斯-费米屏蔽长度,其数值为

$$k_s^2 = 4\pi e^2 D(E_F) \qquad (5-105)$$

式中 $D(E_F)$是自由电子气的状态密度.最后有

$$\langle k + K_i|W^0|k\rangle = \frac{1}{\Omega_0}\int d\tau\Big(-\frac{Ze^2}{r}\exp(-k_s\cdot r) + \frac{\beta}{[1+(K_ir_c)^2]^2}\delta(r)\Big)e^{-k_i\cdot r}$$

$$= \frac{1}{\Omega_0}\Big(\frac{\beta}{[1+(K_ir_c)^2]^2} - \frac{4\pi Ze^2}{K_i}\int_0^\infty \sin K_ir e^{-k_sr}dr\Big)$$

$$= -\frac{4\pi Ze^2}{K_i^2\Omega_0} + \frac{\beta}{\Omega_0[1+(K_ir_c)^2]^2} \qquad (5-106)$$

所以

$$\langle k + K_i|W|k\rangle = \Big(-\frac{4\pi Ze^2}{k_i^2\Omega_0} + \frac{\beta}{\Omega_0[1+(K_ir_c)^2]^2}\Big)\Big/\varepsilon(K_i) \qquad (5-107)$$

由于采用模型赝势,计算晶体原子性质时误差比较大.为了减小这些误差,可引入导带电子相互作用,这时(5—82)式成为

$$W'_i = \left(\frac{4\pi e^2}{K_i^2} + X_i\right)n_i \qquad (5-108)$$

式中 X_i 表示电子的相关作用势:

$$X_i = -\frac{3\pi e^2}{2k_F^2}\Big(\frac{1}{1+3K_i^2/4k_F^2}\Big) \qquad (5-109)$$

引入新函数 $\varepsilon^*(K_i)$代替 $\varepsilon(K_i)$,可使前面推导的各式在形式上保持不变.$\varepsilon^*(K_i)$可写为

$$\varepsilon^*(K_i) = 1 + \left(\frac{4\pi e^2}{K_i^2} + X_i\right)f(K_i) \qquad (5-110)$$

比较(5—82)和(5—108)式可见,当 $X_i\to 0$ 时,$\varepsilon^*(K_i)\to\varepsilon(K_i)$,再将(5—84)和(5—100)式比较,得

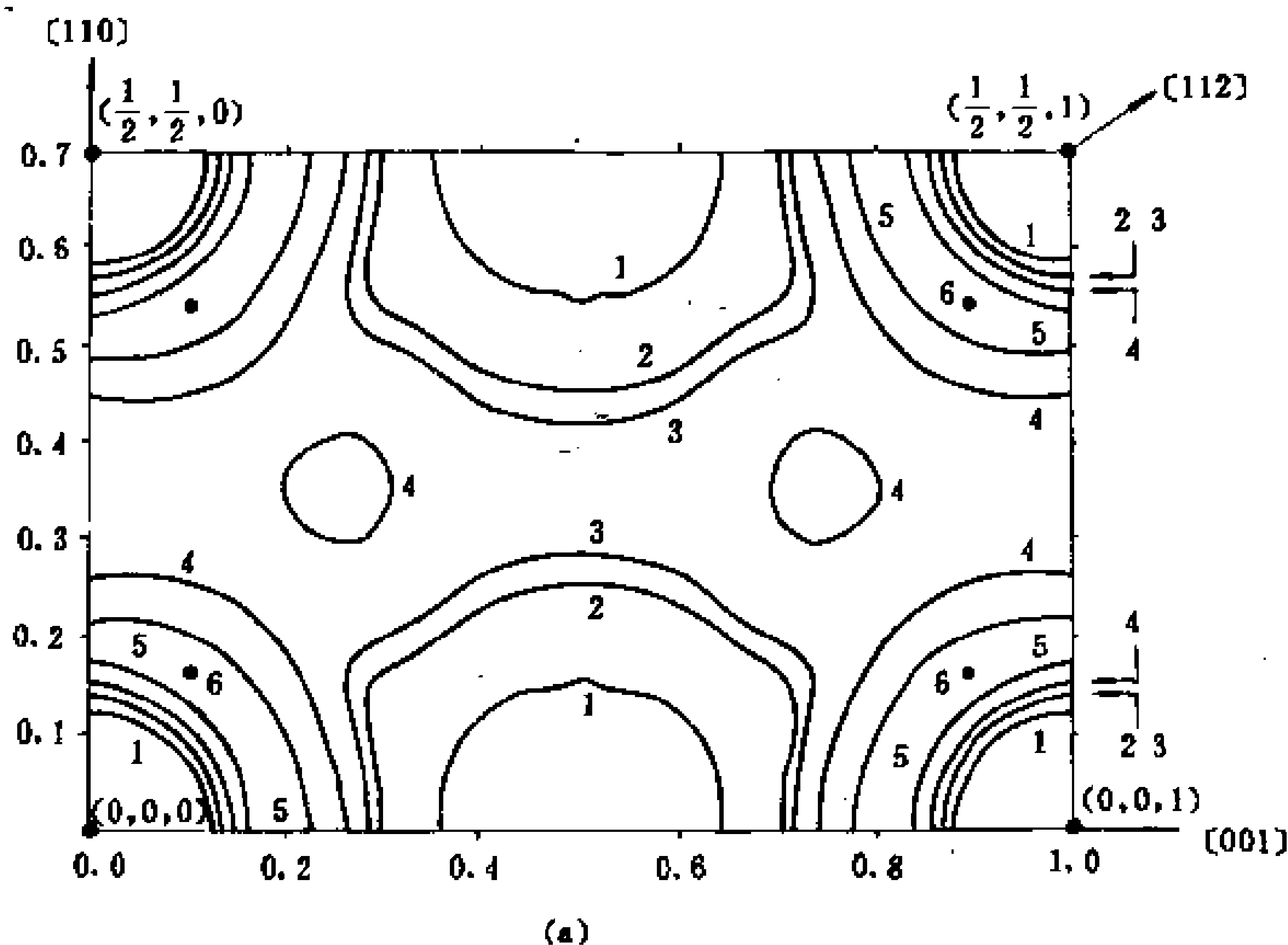
$$f(K_i) = \frac{me^2k_F}{2\pi\hbar^2}\left(\frac{1-\eta^2}{2\eta}\ln\left|\frac{1+\eta}{1-\eta}\right| + 1\right) \qquad (5-111)$$

式中 η 意义同前,为 $K_i/2k_F$.

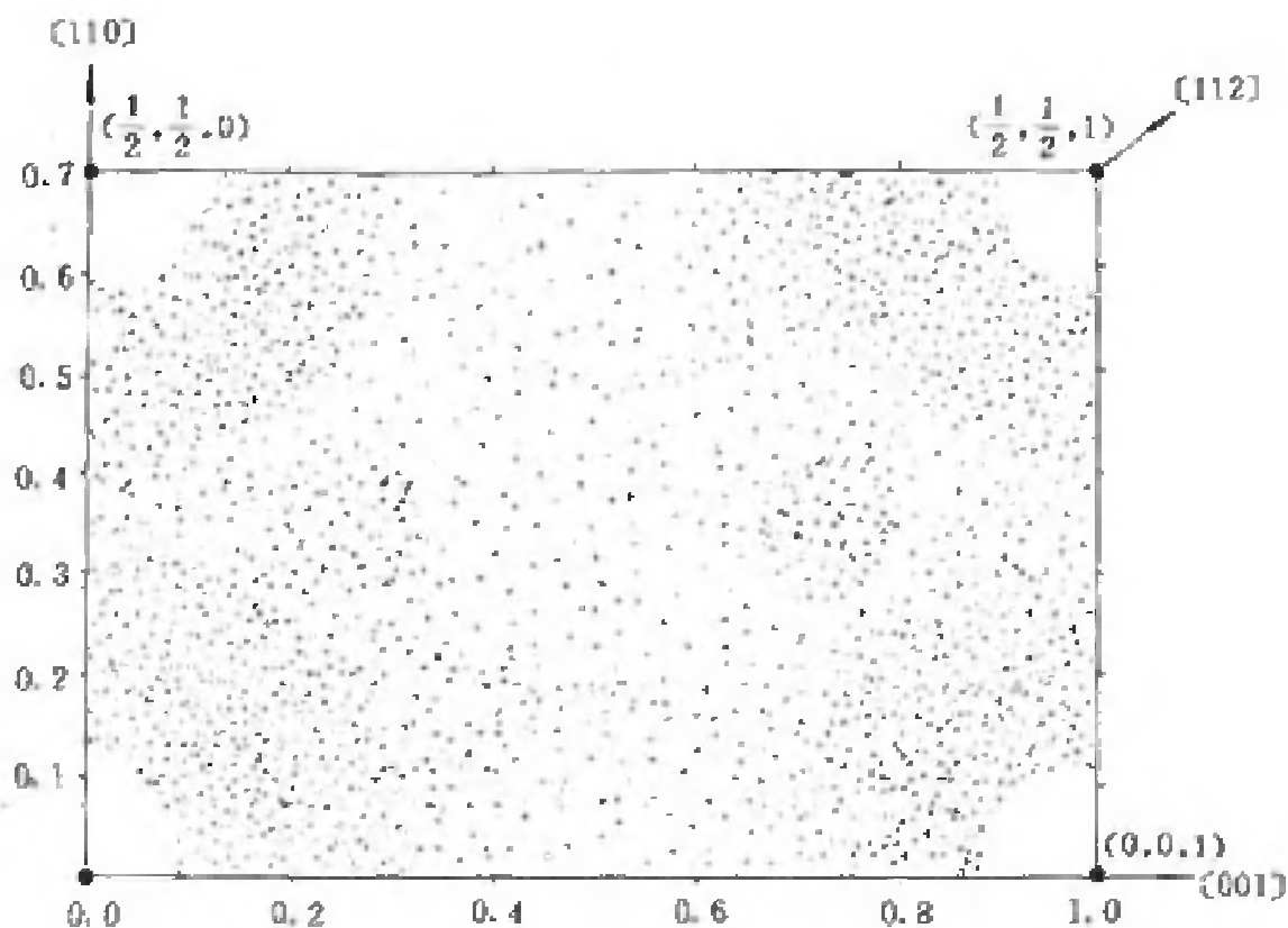
图 5-7(a)是用按本节推导的公式编制的程序 5-3 PSPELD 计

算，采用程序 7-5 PLTCWT 绘制的 Al 的(110)面的相对电子密度的等值线图；而图 5-7(*b*)是采用程序 7-6 PLTDNT 绘制的疏密度图. 从上面两图以及计算的数据可知，相对电子密度最大值为 1.51，出现在近于[112]方向距离离子实 0.19*a* 处，而大部分区域的相对电子密度近于 1，即接近于平均电子密度. 这表明，金属 Al 中价电子分布比较均匀，只在离子实附近变化较大. 这是因为金属 Al 的价电子的波函数为 Block 波的线性组合，它是受较弱的离子周期场调制的平面波，波函数只在离子实附近剧烈振荡，在远离芯区则变化平缓，所以金属 Al 中价电子的行为是近自由电子的.

用赝势法计算相对电子密度时，在离子芯内，得到负值，这是因为赝势法只能描述离子芯之外的价电子分布状态，在离子芯之内是不适用的.



(a)



(b)

图 5-7 面心立方铝的(110)面的相对电子密度分布

(a)等值线图

1:0.8; 2:1.0; 3:1.05; 4:1.2; 5:1.4; 6:1.51

(b)疏密度图

程序 5-3 赝势法计算金属铝的电子密度分布

一、程序名:PSPELD

二、功能

用修正的离子芯模型赝势计算金属 Al 的相对电子密度分布.

三、原理

1. 计算电子密度的傅里叶分量的系数：

(1)由于程序已将面心立方格子的 Al 的费米波矢和点阵常数直接赋值，用户只需输入排斥强度和核间距离参数，以及离子电荷数，就可构成(5－102)式所示的模型赝势. 再利用输入的关联作用参数，按(5－82)、(5－107)和(5－108)诸式得到考虑了相关效应后的屏蔽赝势矩阵元.

(2)按照(5－84)和(5－110)式计算并输出介电函数.

(3)按照(5－107)式，计算并输出屏蔽的晶体赝势矩阵元.

(4)按照(5－95)式，计算电子密度的傅里叶分量的系数，存入数组 HROQ.

2. 计算满足条件 $K \leqslant K_m$ 的倒易点的指数：

(1)根据晶带定律，共晶带的各平面的法线是共平面的，此平面垂直于晶带轴. 因此，对应于共晶带的各平面的倒易点在同一个倒易面上，此倒易面垂直于晶带轴，且通过倒格子原点，此即第零层倒易面. 将此倒易面平移就得到第 1 层、第 2 层……倒易面. 倒格子的全部倒易点都被这组倒易面包括无遗.

(2)输入所取倒易点的层数和 K/k_F 的最大值. 只考虑这些层内的倒易点，从中挑出满足 $K \leqslant K_m$ 的倒易点.

(3)对于面心立方格子 Al，共[110]带轴的各平面的对应倒易点构成的第零层倒易面如图 5-6 的实心圆点所示. 图中还用加叉点标志属于第 1 层倒易面的倒易点. 正格子为面心立方时，倒易点指数 K_x, K_y, K_z 必需满足全奇或全偶的条件. 将图 5-6 中虚线以右的倒易点的指数存入数组 QP，虚线以左的另一半倒易点指数是它们的对称点，不必存入.

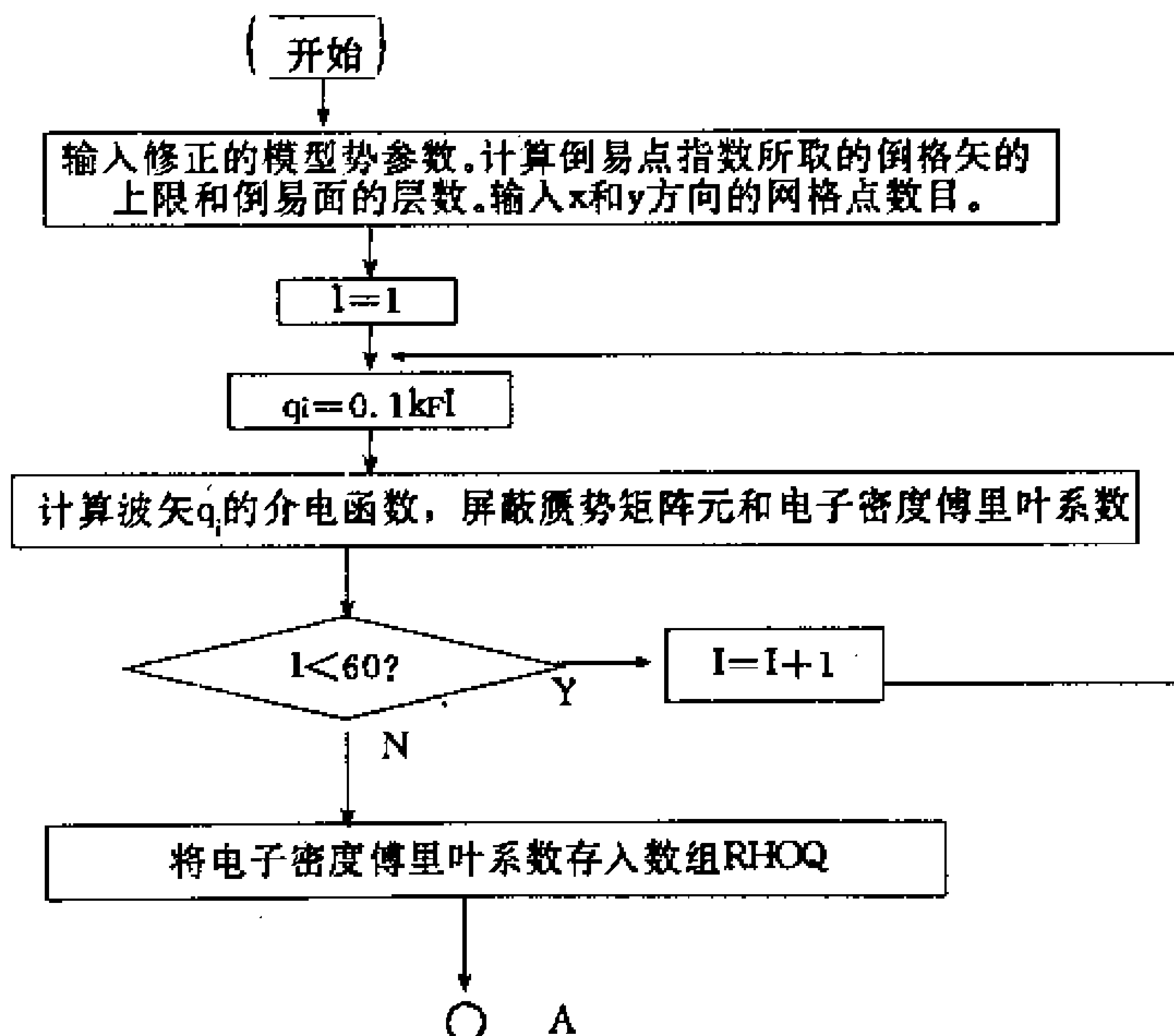
(3)属于第 IN 层倒易面的倒易点可从第零层倒易面的倒易点平移得到. 将该层满足全奇全偶条件的倒易点的指数存入数组 QP. 第－IN 层倒易面的倒易点是它们的对称点，不必存入.

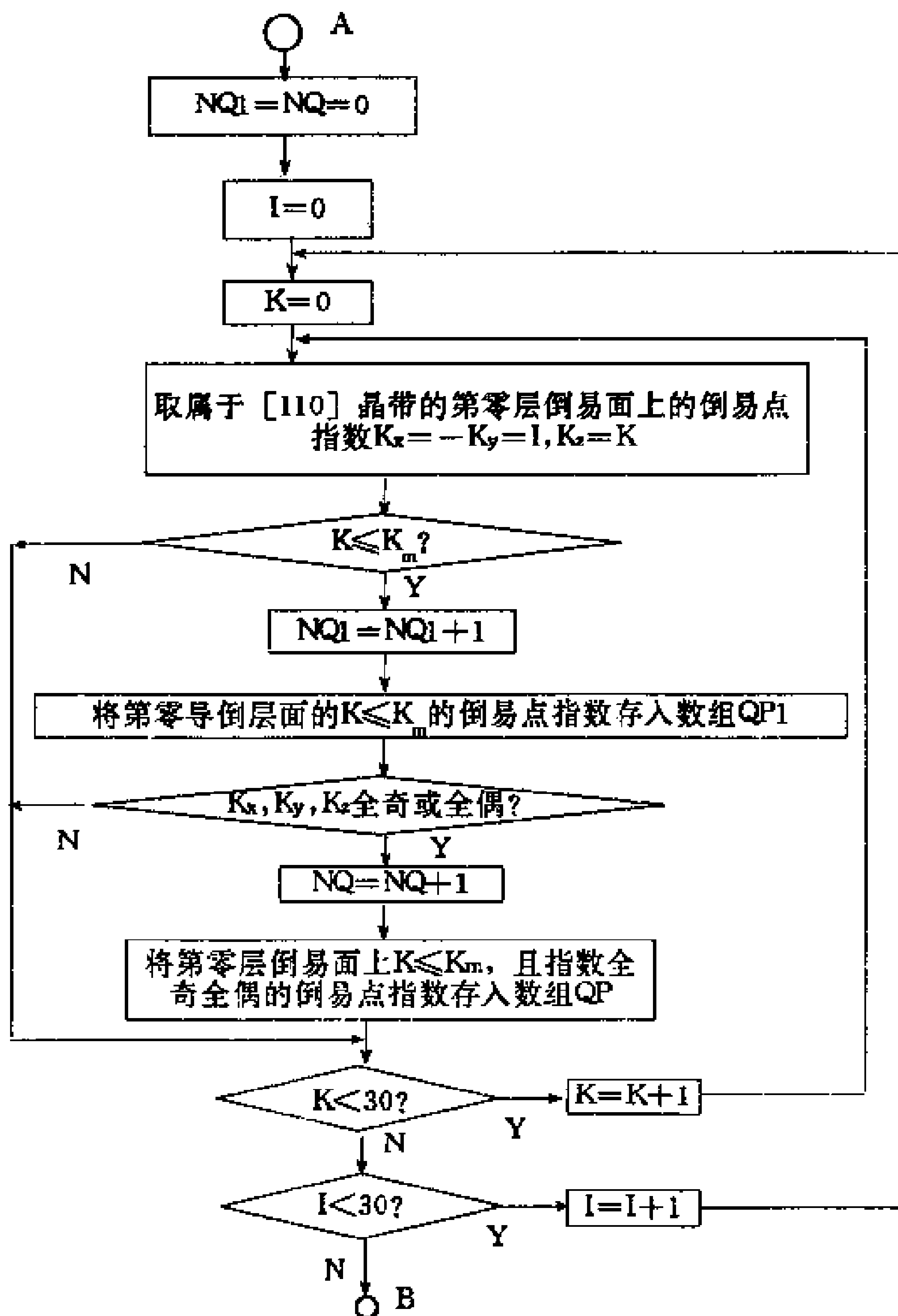
3. 计算相对电子密度：

(1)为了计算面心立方 Al 的(110)面上呈矩形排列的四个 Al 原子围成的面积的相对电子密度分布，程序设定了 X 坐标的极小、极大值为 0 和 1(分别对应于[001]轴的(0,0,0)a 和(0,0,1)a)。y 坐标的是 0 和 sin45°(分别对应于[110]轴的(0,0,0)a 和($\frac{1}{2}$,$\frac{1}{2}$,0)a)。从输入的 x,y 方向所取的网格点数目，求得各网格点坐标 x 和 y。

(2)取用前面算得的电子密度的傅里叶分量系数和倒易点的指数，按照(5-101)式计算各网格点的相对电子密度 $P(x,y)$。

四、流程图 5-3



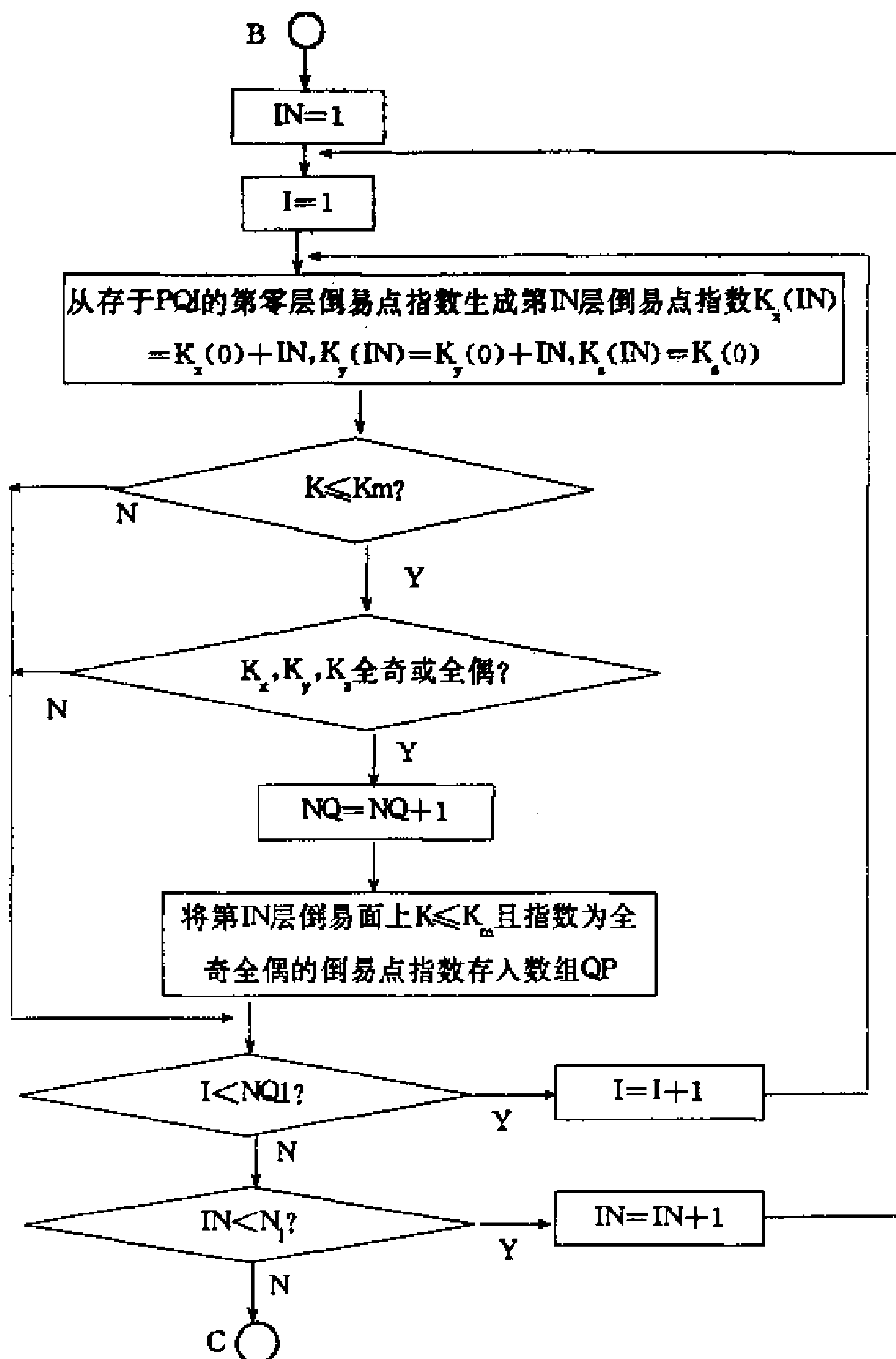


五、变量说明

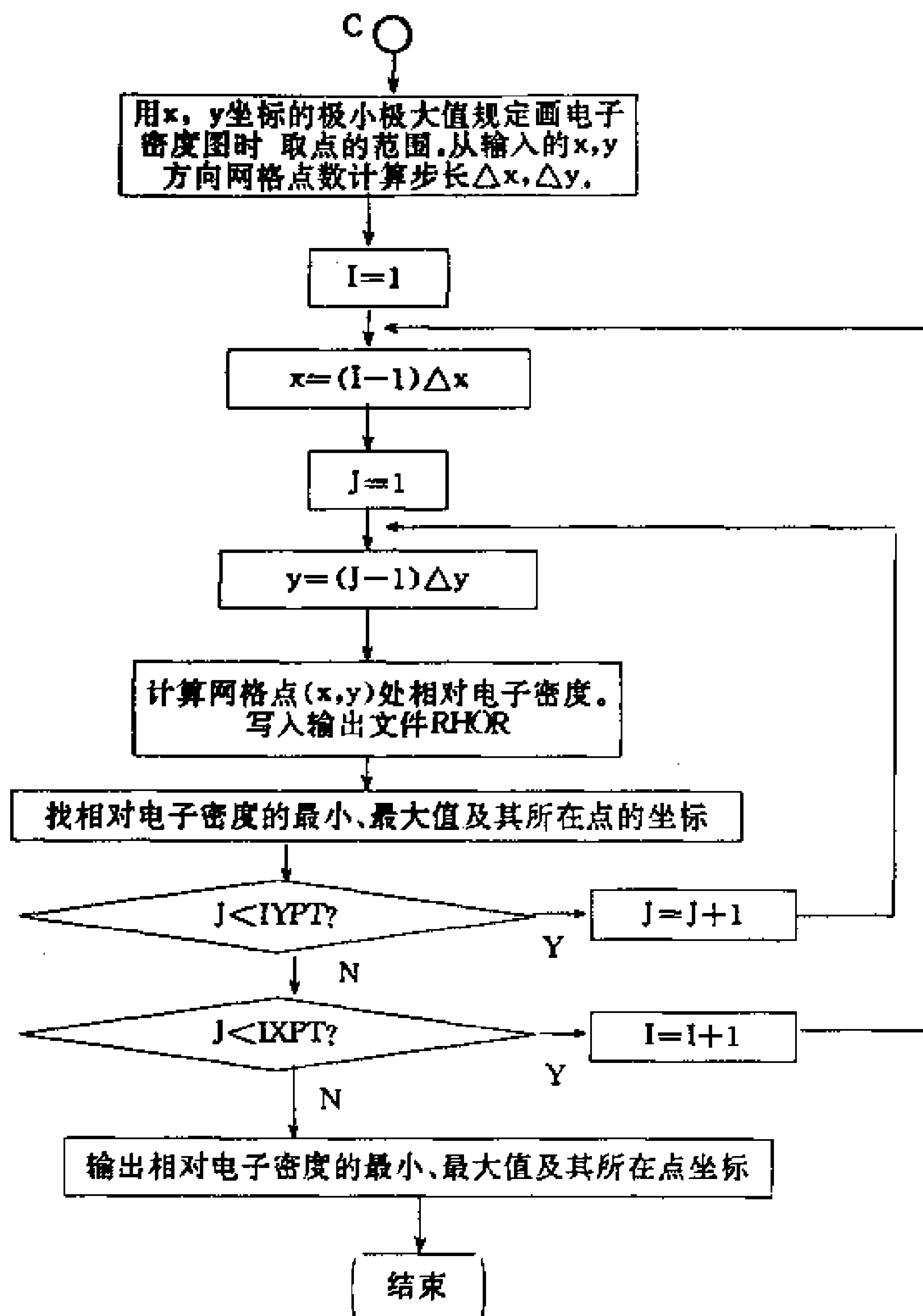
＊为输入变量；＊＊为程序中已设定的变量；＋为输出变量.

AX*：电子关联作用参数 X_i. AX＝1.5 为计入关联，0 为不计入.

RC*：修正的点离子芯模型赝势的核间距离参数 r_c. 单位：Bohr.



BETA*：修正的点离子芯模型赝势的排斥强度参数 β. 单位 Ryd · $Bohr^3$. 当 AX=RC=BETA 时，成为一般的点离子芯模型赝势.



流程图5−3

Z*：离子电荷数Z.

A**：晶格常数 a. 单位：Bohr.

VO：平均每原子的体积 Ω_0.

AKF**：费米波矢 k_F. 单位 $Bohr^{-1}$.

Q(I)+,QI:I=1,60. 第 I 个波矢 q_i, $q_i=0.1\,k_F I$, 故有 $0.1\,k_F \leqslant q_i \leqslant 5\,k_F$. 单位：$Bohr^{-1}$.

ETAQ(I)+,ETA:I=1,60. 介电函数 $\varepsilon(q)$.

WQ(I)+,WQE:I=1,60. 屏蔽的晶体赝势矩阵元.

RHOQ(I)+,RHOQI:I=1,60. 晶体中电子密度 $n(r)$ 的傅里叶分量的系数 ρ_q.

QDKFM*：K/k_F 的上限 K_m/k_F. 计算电子密度时，只取倒格矢 $K \leqslant K_m$ 的倒格点.

NLAYER*：计算电子密度时所取的第零层面以上的倒易面的层数 N_l. N_l 应足够大，使 $K \leqslant K_m$ 的所有倒格点都包括在这 $2N_l+1$ 层内.

NQP1,QP1(I,J):I=1,NQP1,J=1,3. NQP1 是倒格子中第零层(过倒格子原点)的倒易面上，倒格矢 $K<K_m$ 的所有倒格点总数的一半，另一半为其对称点. QP1(I,J)存放上述第 I 个倒格点的指数 K_x, K_y 和 K_z.

NQP+,QP(I,J)+:I=1,NQP;J=1,3. NQP 是倒格子中，从第零层至第 NLAYER 层的满足 $K \leqslant K_m$，且指数为全奇或全偶的倒格点总数. QP(I,J)存放上述第 I 个倒格点的指数.

XMIN**,XMAX**,YMIN**,YMAX**：此四个参量决定了要计算的相对电子密度的区域. 程序已设定 $x_{min}=0$, $x_{max}=1$, $y_{min}=0$, $y_{max}=\sin 45°$，即指定了计算面心立方铝的(110)面上呈矩形排列的四个 Al 原子围成的面积的相对电子密度. 单位：a.

IXPT*,IYPT*：将上述区域划分网格时在 x 方向和 y 方向所取的网格点数目.

XSP,YSP：在 x 方向和 y 方向划分网格点的步长 Δx 和 Δy. 单位：a.

RHOXY(I,J)+,XX(I)+,YY(J)+：分别是在第 I 列第 J 行的网格

点的相对电子密度 $P(x,y)$ 以及此倒格点坐标的 x 分量和 y 分量.

XMI$^+$,YMI$^+$,PRMIN$^+$:在所有网格点中相对电子密度为最小的点的 x 分量和 y 分量,以及此最小相对电子密度的值.

XMA$^+$,YMA$^+$,PRMAX$^+$:在所有网格点中相对电子密度为最大的点的 x 分量和 y 分量,以及此最大相对电子密度的值.

六、子程序和外部函数说明

1. EWRHO(BETA,RC,QI,ETA,WQE,RHOQI)

对于排斥作用参数为 β,核距离参数为 r_c 的模型赝势,计算波矢为 q 的介电函数 $\epsilon(q)$,屏蔽的晶体赝势矩阵元 WQE 以及电子密度的傅里叶分量的系数 ρ_q 的子程序.

2. RHOR(X,Y,PR)

计算面心立方晶格(110)面上的网格点 (x,y) 处的相对电子密度 $P(x,y)$ 的子程序.

3. SUMPQC(U,V,W)

计算 r 点相对电子密度表达式(5—101)中的求和项 $\sum_q{}' \rho_q \cos(q \cdot r)$ 的外部函数. U,V,W 是在面心立方晶格(110)面上的点的位矢 r 的三个空间分量.

七、计算实例

本程序运行时,采用人机对话形式,按屏幕提示以自由格式键入输入数据.运行后,产生如 OUT 的输出文件记录输入参量,以及算得的介电函数、屏蔽赝势的矩阵元和电子密度的傅里叶分量的系数,并记录 $K<K_m$ 的倒格点指数和相对电子密度.程序还自动生成输出数据文件 RHOXY,贮存各网格点的相对电子密度 $P(x,y)$ 的值,供程序 7-6 PLTDNT 绘相对电子密度的疏密度图之用.也可将 RHOXY 作为程序 7-4 CONTOR 的输入数据文件,计

算等值线数据，再使用程序 7-5 PLTCNT 绘制相对电子密度的等值线图.

对于金属 Al，取修正的模型赝势参数 AX＝1.5，RC＝0.2 Bohr，BETA＝41.4 Ryd・Bohr[3] 和 Z＝3，又取倒格矢的上限与费米波矢之比 QDKFM＝5 和计算倒格矢时所取倒易面的层数 NLAYER＝10，并取 x 方向和 y 方向的网格点数目 IXPT＝31，IYPT＝21. 程序运行后的结果使用程序 7-5 PLTCNT 绘制的 Al 的(110)面的相对电子密度等值线图见图 5-7(*a*)，使用程序 7-6 PLTDNT 绘制的 Al 的(110)面的相对电子密度的疏密度图见图 5-7(*b*).

运行指令：PSPELD OUT

八、源程序：PSPELD・FOR

```
                   PROGRAM PSPELD
      INTEGER QP1,QP,QX,QY,QZ
      DIMENSION ETAQ(60),WQ(60),QP1(200,3)
      DIMENSION XX(61),YY(61),RHOXY(61,61)
      COMMON/QK/QDKFM,Q(60),QDKF(60),RHOQ(60),
     /          QP(400,3),NQP
      COMMON/APOTN/ PI,A,V0,PIDA,AX,Z,AKF
      DATA E1,E2/0.0001,0.000002/
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      OPEN(10,FILE='RHOXY',STATUS='NEW')
      PI=3.1415926
      AKF=0.9273
      A=4.0496/0.52915
      V0=A*A*A/4.0
      PIDA=2.0*PI/A
      WRITE(6,10)
10    FORMAT(10X,'* * * *   INPUT DATA   * * * *',/)
      WRITE(*,20)
20    FORMAT (' INPUT PARAMETER OF ELECTON ',
     /        'COORELATION:     AX = '\)
      READ(*,*) AX
```

```
      IF(AX.EQ.0.0) WRITE(6,30)
30    FORMAT(/3X,'CALCULATE THE DENSITY DISTRIBU'
     /  ,'TION OF ELECTRONS FOR METALLIC ALUMINUM'
     /  /' BY PSEUDO POTENTIAN METHOD. THE ',
     /  'ELECTRON COORELATION IS NOT CONSIDERED.'/)
      IF(AX.EQ.1.5) WRITE(6,40)
40    FORMAT(3X,'CALCULATE THE DENSITY DISTRIBUTION'
     / ,' OF ELECTRONS FOR METALLIC ALUMINUM'/' BY'
     / ,' PSEUDO POTENTIAN METHOD WITH INCLUSION '
     / ,'OF ELECTRON COORELATION.',/)
      WRITE(6,50) AX
50    FORMAT (' PARAMETER OF ELECTON COORELATION:'
     /          ,7X,'AX = ',F5.2)
      WRITE( * ,60)
60    FORMAT(' INPUT THE PARAMETER OF REPULSION'
     /          ,' DISTANCE: RC = '\)
      READ( * , * ) RC
      WRITE(6,70) RC
70    FORMAT(' THE PARAMETER OF REPULSION '
     /          ,'DISTANCE:',4X,'rc = 'F5.2)
      WRITE( * ,80)
80    FORMAT(' INPUT PARAMETER OF REPULSION '
     /          ,'STRENGTH:   BETA = '\)
      READ( * , * ) BETA
      WRITE(6,90) BETA
90    FORMAT(' THE PARAMETER OF REPULSION ',
     /          'STRENGTH:   BETA = ',F5.2)
      WRITE( * ,100)
100   FORMAT(' INPUT THE EFFECTIVE CHARGE:',
     /          17X,'Z = ',\)
      READ( * , * ) Z
      WRITE(6,110) Z
110   FORMAT(' THE EFFECTIVE CHARGE:',20X,
     /          'Z = ',F5.2)
      WRITE( * ,120)
120   FORMAT(' INPUT THE MAXIMUN VALUE OF Q/KF:'
     /          ,8X,'QDKFM = '\)
      READ( * , * ) QDKFM
```

```
      WRITE(6,130) QDKFM
130   FORMAT(' THE MAXIMUN VALUE OF Q/KF:',11X,
     /            'QDKFM = ',F5.2)
      WRITE(*,140)
140   FORMAT(' INPUT NUMBER OF LAYERS OF ',
     / 'RECIPROCAL LATTICE POINTS: NLAYER = '\)
      READ(*,*) NLAYER
      WRITE(6,150) NLAYER
150   FORMAT(' THE NUMBER OF LAYERS OF RECIPROCAL'
     /            ,'LATTICE POINTS: NLAYER = ',I2)
      WRITE(*,160)
160   FORMAT(' INPUT NO. OF GRID POINTS IN '
     /            ,'X-DIRACTION: IXPT = '\)
      READ(*,*) IXPT
      WRITE(6,170) IXPT
170    FORMAT(' NUMBER OF GRID POINTS IN '
     /            ,'X-DIRACTION: IXPT = ',I2)
      WRITE(*,180)
180   FORMAT(' INPUT NO. OF GRID POINTS IN '
     /            ,'Y-DIRACTION: IYPT = '\)
      READ(*,*) IYPT
      WRITE(6,190) IYPT
190   FORMAT(' NUMBER OF GRID POINTS IN ',
     /            'X-DIRACTION: IYPT = ',I2)
      WRITE(6,200)
200   FORMAT(/10X,'* * * *   OUTPUT DATA   * * * *'/)
     BETA=0.5*BETA
      ETA1=1.0+(1.0-AX/4.0)/(2.0*PI*AKF)
      DO 230 I=1,60
      QDKF(I)=FLOAT(I)/10.0
      Q(I)=QDKF(I)*AKF
      QI=Q(I)
      IF(I.EQ.20) GO TO 220
      CALL EWRHO(BETA,RC,QI,ETA,WQE,RHOQI)
      ETAQ(I)=ETA
      WQ(I)=WQE
      RHOQ(I)=RHOQI
      GO TO 230
```

```
220   BWQ2=BETA/(1.0+(QI*RC)*(QI*RC))**2
     /          -4.0*PI*Z/(QI*QI)
      WQ2=BWQ2*(1.0/ETA1-1.0)
      RHOQ(I)=3.*PI*QI*QI*WQ2/(4.*AKF*AKF*AKF*V0)
      WQ(I)=BWQ2/ETA1/V0
      ETAQ(I)=ETA1
230   CONTINUE
      WRITE(*,240)
      WRITE(6,240)
240   FORMAT(10X,'Q/KF',8X,'ETA(Q)',7X,'<K+Q|W|Q>')
      WRITE(*,250) (0.1*FLOAT(I),ETAQ(I),
     /                  WQ(I)*2.0,I=1,60)
      WRITE(6,250) (0.1*FLOAT(I),ETAQ(I),
     /                  WQ(I)*2.0,I=1,60)
250   FORMAT(4X,F10.4,4X,F10.4,4X,F10.4)
      WRITE(*,260)
      WRITE(6,260)
260   FORMAT(/5X,'THE FOURIER COMPONENT OF THE ',
     /          'ELECTRINIC DENSITY:')
      WRITE(*,270)
      WRITE(6,270)
270   FORMAT(/,9X,'Q/KF',10X,'RHOQ')
      WRITE(*,280) (0.1*FLOAT(I),RHOQ(I),I=1,60)
      WRITE(6,280) (0.1*FLOAT(I),RHOQ(I),I=1,60)
280   FORMAT(3X,F10.4,4X,F10.4)
      WRITE(*,300)
      WRITE(6,300)
300   FORMAT(/5X,'THE INDEX OF THE RECIPROCAL '
     /          ,'LATTICE POINTS:')
      NQP1=0
      NQP=0
      DO 320 I=0,30
      DO 310 K=0,30
      QX=I
      QY=-QX
      IF(QX.EQ.0) QY=0
      QZ=K
      II=QX+QY
```

```
      IF(II.NE.0) GO TO 310
      QPDKF=PIDA * SQRT(FLOAT(QX * QX+QY * QY+QZ * QZ))/AKF
      IF(QPDKF.GT.QDKFM) GO TO 310
      NQP1=NQP1+1
      QP1(NQP1,1)=QX
      QP1(NQP1,2)=QY
      QP1(NQP1,3)=QZ
      IF(QX.EQ.0.AND.QY.EQ.0.AND.QZ.EQ.0) GOTO 310
      I1=QX+QY
      I2=QY+QZ
      I3=QX+QZ
      IF(MOD(I1,2).NE.0) GO TO 310
      IF(MOD(I2,2).NE.0.OR.MOD(I3,2).NE.0) GOTO 310
      NQP=NQP+1
      QP(NQP,1)=QX
      QP(NQP,2)=QY
      QP(NQP,3)=QZ
      IF(QZ.EQ.0.OR.QX.EQ.0) GO TO 310
      NQP=NQP+1
      QP(NQP,1)=QY
      QP(NQP,2)=QX
      QP(NQP,3)=QZ
310    CONTINUE
320   CONTINUE
      WRITE( * ,330)
      WRITE(6,330)
330   FORMAT(/,7X,'Kx',5X,'Ky',5X,'Kz')
      DO 350 IN=1,NLAYER
      DO 340 I=1,NQP1
      QX=QP1(I,1)+IN
      QY=QP1(I,2)+IN
      QZ=QP1(I,3)
      QPDKF=PIDA * SQRT(FLOAT(QX * QX+QY * QY+QZ * QZ))
      IF(QPDKF.GT.QDKFM) GO TO 340
      I1=QX+QY
      I2=QY+QZ
      I3=QX+QZ
      IF(MOD(I1,2).NE.0) GO TO 340
```

```
      ]IF(MOD(I2,2).NE.0.OR.MOD(I3,2).NE.0) GOTO 340
      NQP=NQP+1
      QP(NQP,1)=QX
      QP(NQP,2)=QY
      QP(NQP,3)=QZ
      IF(QP1(I,3).EQ.0.AND.QP1(I,1).EQ.0) GOTO 340
      NQP=NQP+1
      K1=-QX
      K2=-QY
      IF(QX.EQ.0) K1=0
      IF(QY.EQ.0) K2=0
      QP(NQP,1)=K1
      QP(NQP,2)=K2
      QP(NQP,3)=QZ
      IF(QP1(I,3).EQ.0.OR.QP1(I,1).EQ.0) GOTO 340
      NQP=NQP+1
      QP(NQP,1)=QY
      QP(NQP,2)=QX
      QP(NQP,3)=QZ
      NQP=NQP+1
      QP(NQP,1)=K2
      QP(NQP,2)=K1
      QP(NQP,3)=QZ
340   CONTINUE
350   CONTINUE
      DO 360 II=1,NQP
      WRITE(*,370) (QP(II,J),J=1,3)
360   WRITE(6,370) (QP(II,J),J=1,3)
370   FORMAT(2X,3I7)
      WRITE(*,400)
      WRITE(6,400)
400   FORMAT(/5X,'THE ELECTRON DENSITY ',
     /           'DISTRIBUTION:')
      XMAX=1.0
      YMAX=SIN(PI/4.0)
      XMIN=0.0
      YMIN=0.0
      XSP=(XMAX-XMIN)/FLOAT(IXPT-1)
```

```
      YSP=(YMAX-YMIN)/FLOAT(IYPT-1)
410   IF(ABS(XSP * FLOAT (IXPT-1)-(XMAX-XMIN)).LT.E1)
     /                        GO TO 420
      IF(ABS(YSP * FLOAT(IYPT-1)-(YMAX-YMIN)).LT.E1)
     /                        GO TO 420
      IF((XSP * FLOAT(IXPT-1)-(XMAX-XMIN)).GE.E1)
     /                        XSP=XSP-E2
      IF(((XMAX-XMIN)-XSP * FLOAT(IXPT-1)).GE.E1)
     /                        XSP=XSP+E2
      IF((YSP * FLOAT(IYPT-1)-(YMAX-YMIN)).GE.E1)
     /                        YSP=YSP-E2
      IF(((YMAX-XMIN)-YSP * FLOAT(IYPT-1)).GE.E1)
     /                        YSP=YSP+E2
      GO TO 410
420   CONTINUE
      WRITE( * ,430)
      WRITE(6,430)
430   FORMAT(/9X,'X',13X,'Y',10X,'RHOXY')
      PRMAX=0.0
      PRMIN=0.0
      DO 470 I=1,IXPT
      X=FLOAT(I-1) * XSP
      XX(I)=X
      DO 460 J=1,IYPT
      Y=FLOAT(J-1) * YSP
      YY(J)=Y
      CALL RHOR(X,Y,PR)
      RHOXY(I,J)=PR
      WRITE( * ,440) XX(I),YY(J),RHOXY(I,J)
      WRITE(6,440) XX(I),YY(J),RHOXY(I,J)
      WRITE(10,440) XX(I),YY(J),RHOXY(I,J)
440   FORMAT(4X,F10.4,3X,F10.4,3X,F10.4)
      IF(PR.LT.PRMAX) GO TO 450
      PRMAX=PR
      XMA=XX(I)
      YMA=YY(J)
450   IF(PR.GT.PRMIN) GO TO 460
      PRMIN=PR
```

```
      XMI=XX(I)
      YMI=YY(J)
460   CONTINUE
470   CONTINUE
      WRITE( * ,480) PRMIN,XMI,YMI
      WRITE(6,480) PRMIN,XMI,YMI
480   FORMAT(' MINIMUM OF RELATIVE ELECTRINIC '
     /            ,'DENSITY IS ',F10.4,' AT X =',
     /            F10.4,' & Y =',F10.4)
      WRITE( * ,490) PRMAX,XMA,YMA
      WRITE(6,490) PRMAX,XMA,YMA
490   FORMAT(' MAXIMUM OF RELATIVE ELECTRINIC '
     /            ,'DENSITY IS ',F10.4,' AT X =',
     /              F10.4,' & Y =',F10.4)
      WRITE(10,500) IXPT,IYPT,XSP,YSP
500   FORMAT(8X,'IXPT=',I2,2X,'IYPT=',I2,
     /            2X,'DX=',F6.4,2X,'DY=',F6.4)
      CLOSE(10)
      STOP
      END
        SUBROUTINE EWRHO(BETA,RC,QI,ETA,WQE,RHOQI)
      COMMON/APOTN/ PI,A,V0,PIDA,AX,Z,AKF
      X=0.5 * QI/AKF
      IF(ABS(X).LE.0.0001) GO TO 10
      EQ=0.5 * AKF * ((1.0-X * X) * ALOG(ABS((1+X)/(1-X)))
     /  /(2.0 * X)+1.0)
      GO TO 20
10    EQ=0.5 * AKF
20    ETA=1.+(1./(X * X)-AX/(1.+3. * X * X)) * EQ/PI/AKF/AKF
      WQ0=BETA/(1.+(QI * RC) * (QI * RC)) * * 2-4. * PI * Z/QI/QI
      WQ=WQ0/ETA
      WQE=WQ/V0
      WQ1=(WQ-WQ0)/V0
      RHOQI=3.0 * PI * QI * QI * WQ1/(4.0 * AKF * AKF * AKF)
      RETURN
      END
        SUBROUTINE RHOR(X,Y,PR)
      AVRKPK=0.0790
```

```
      U=Y * SIN(3.1415926/4.0)
      V=U
      W=X
      PR=1.0+AVRKPK+2.0 * SUMPQC(U,V,W)
      RETURN
      END
        FUNCTION SUMPQC(U,V,W)
      INTEGER QP
      COMMON/QK/QDKFM,Q(60),QDKF(60),RHOQ(60),
     /                QP(400,3),NQP
      COMMON/APOTN/ PI,A,V0,PIDA,AX,Z,AKF
      QPUVW(U,V,W)=FLOAT(QP(I,1)) * U
     /         +FLOAT(QP(I,2)) * V+FLOAT(QP(I,3)) * W
      COSQR(U,V,W)=COS(2.0 * PI * QPUVW(U,V,W))
      SUMPQC=0.0
      PIDA=2.0 * PI/A
      DO 20 I=1,NQP
      QK=FLOAT(QP(I,1) * QP(I,1)+QP(I,2) * QP(I,2)
     /                              +QP(I,3) * QP(I,3))
      QK=PIDA * SQRT(QK)
      QKDKF=QK/AKF
      IF(QKDKF.GT.QDKFM) GO TO 20
      DO 10 J=1,50
      DKIQJ=QKDKF-QDKF(J)
      IF(DKIQJ.GE.0.1.OR.DKIQJ.LT.0.0) GO TO 10
      PQA=RHOQ(J)+RHOQ(J) * (QK-Q(J))/(Q(J+1)-Q(J))
      SUMPQC=SUMPQC+PQA * COSQR(U,V,W)
10    CONTINUE
20    CONTINUE
      RETURN
      END
```

参考文献

[1] R. D. Clarke and D. J. Martin, Electron Energy Bands in a One-dimensional periodic Potential, in Physics Programs Edited by A. D. Boardman, John Wiley & Sons

Ltd. 1980.

[2] 黄昆原著，韩汝琦改编，固体物理学，高等教育出版社，1988.

[3] W. A. Harrison, Pseudopotentials in the Theory of Metals, Benjamin Inc., 1966, p101.

[4] W. A. Harrison, Band Structure of Al, Phys. Rev. 118 (1960) 1182.

[5] 周如松主编，邹宪武、金准智、田德诚编著，金属物理，高等教育出版社，1992.

[6] J. C. Phillips, Phys. Rev. 112 (1958) 685.

[7] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287.

第六章　磁性和电性

磁学是一门出现很早但又一直富有生命力的学科. 早期的居里(Curie)定律、外斯(Weiss)分子场理论、海森堡(Heisenberg)的铁磁量子理论等,在物理学史上都起过重要作用. 近十余年发展起来的临界现象的重整化群理论,也是以铁磁相变作为重点研究对象. 所以固体磁性的研究一直是固体物理的一个重要组成部分. 本章介绍与本计算程序有关的朗之万(Langevin)顺磁性、海森堡铁磁量子理论和外斯的分子场理论.

液态金属和合金的研究已引起世界上许多科技先进国家越来越多的重视. 多年来,对液态金属和合金的研究都是在大量实验的基础上来寻找其规律性的,随着液态理论的发展,人们逐步采用量子力学和统计物理热力学的方法,计算液态金属及合金的性质,为金属材料的设计和研制提供可靠的理论依据. 本章利用液态金属的齐曼(Ziman)理论,计算了液态金属和合金的电阻率.

§6.1　固体的磁性

6.1.1　固体按磁性分类

从磁化率 χ 的大小出发,可将固体分为五类,下面分别叙述.

一、抗磁性

此类物质不含顺磁离子(所谓顺磁离子是指 d 壳层不满的过

渡元素或 f 壳层不满的稀土元素的离子，这些离子因内壳层中电子未填满而具有固有磁矩），因此无固有磁矩，外磁场 $B_0=0$ 时，其磁化强度 $M=\sum_i \mu_i=0$（M 定义为单位体积内所有微观粒子磁矩的矢量和）. 加上外场 B_0 后，在原子中绕核运动的轨道电子的运动速度发生变化而产生感应电流. 按楞次定律，此感应电流产生的磁矩与外场方向相反，故磁化率 $\chi<0$，抗磁性的磁化率一般约为 $-10^{-5}\sim-10^{-6}$，且几乎与温度无关. 在周期表上 IB－ⅣB 族金属（Al 除外）都是抗磁性的，由惰性气体组成的晶体及离子晶体等都属此类.

二、顺磁性

这类物质的磁化率 $\chi>0$，其数量级约为 $10^{-3}\sim10^{-6}$. 典型的顺磁性物质有 A 族金属（Fe、Co、Ni、Gd、Cr、Mn 除外）以及含顺磁离子的绝缘体.

按磁化率 χ 与温度 T 的关系，顺磁性物质又可分为两类：

1. 郎之万（Langevin）顺磁性

遵守居里定律 $$\chi=\frac{\mu_0 C}{T} \tag{6-1}$$

或 居里-外斯定律 $$\chi=\frac{\mu_0 C}{T+T_c} \tag{6-2}$$

式中 $\mu_0=4\pi\times10^{-7}$ 韦伯/安培·米是国际单位制引入的常数，T_c 称为居里温度.

这类物质是含有少量过渡金属、稀土金属离子的固体以及某些气体、液体.

2. 泡利（Pauli）顺磁性

χ 几乎与温度无关. 其顺磁性与费米面处的能带结构有关.

部分简单金属如 Na，Al 等显示泡利顺磁性，当然，一些过渡金属也显示能带顺磁性.

三、铁磁性

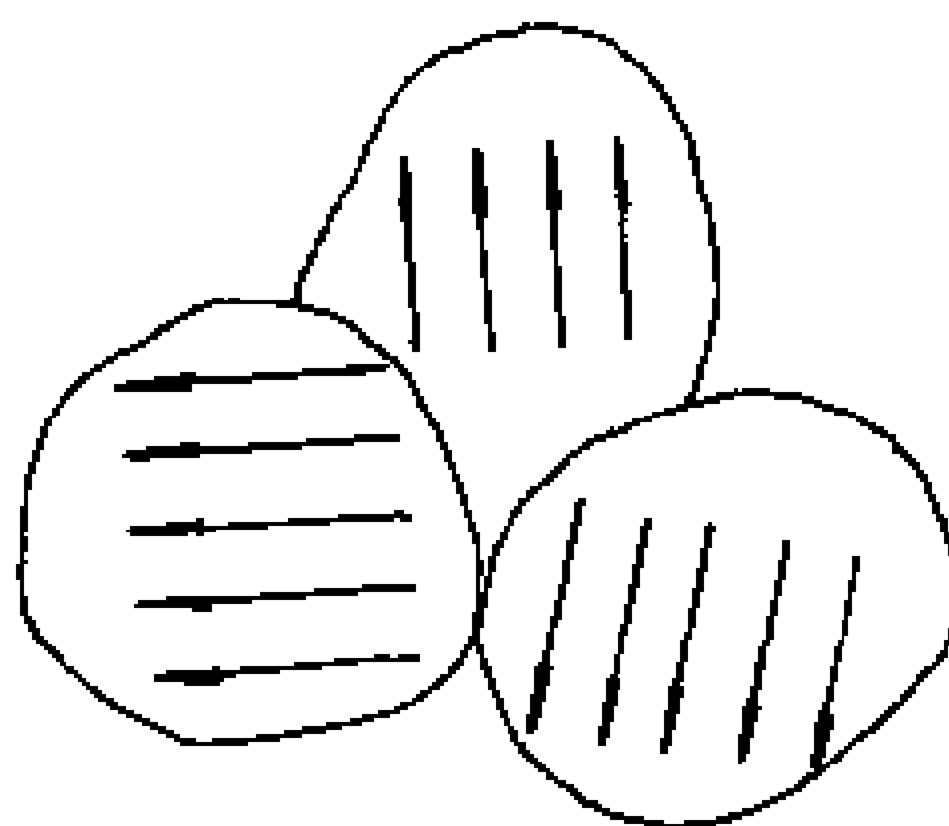


图 6-1　自发磁化，无外磁场时，铁磁体的每个磁畴内原子磁矩有相同取向

这类固体所含的磁性原子（或离子）之间能产生很强的相互作用，可使它们的磁矩不借助外加磁场而分小区自发地排列起来，即当不加外磁场时，每个小区（通常称为磁畴）内 $M=\sum_i \mu_i \neq 0$，即存在自发磁化，如图 6-1 所示，称之为铁磁性．但只有在居里温度 T_c 以下（$T<T_c$），铁磁性才存在，即

$T<T_c$ 时为铁磁性．

$T>T_c$ 时为顺磁性，有

$$\chi=\frac{\mu_0 C}{T-\theta_p}，而\ \theta_p \sim T_c$$

金属 Fe、Co、Ni、Gd 属此类．

四、反铁磁性

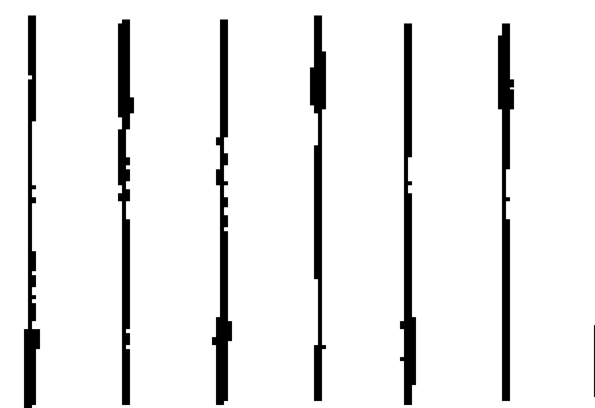


图 6-2　反铁磁性 $(M_1=-M_2)$

没有外磁场时，在反铁磁体中各个磁畴内固有磁矩呈如图 6-2 所示的规则排列，它可以看成是由两个磁矩相反的子晶格叠加在一起．发生反铁磁性-顺磁性相变的转变温度叫尼尔（Neel）点，以 T_N 表示．

$T<T_N$ 时，为反铁磁性．

$T>T_N$ 时，为顺磁性．有 $\chi=\frac{\mu_0 C}{T+T_N}$．

金属 Cr、Mn 以及 MnO、NiO、MnF_2 等晶体均具有反铁磁性．

五、亚铁磁性

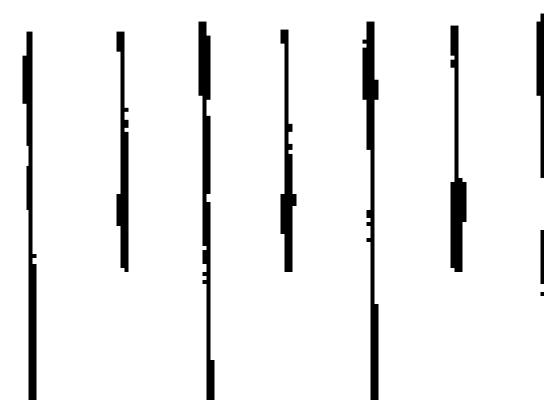


图 6-3　亚铁磁性

$(M_1 \neq M_2)$

外磁场为零时，在亚铁磁性物质内，每个磁畴的固有磁矩呈如图 6-3 所示的规则排列，其磁矩排列类似于反铁磁体，但两子晶格的磁化强度不相等$(M_1 \neq M_2)$，其磁化行为则类似于铁磁体.

亚铁磁性-顺磁性的相变也是在一定临界温度 T_c 发生：

$T < T_c$ 时，为亚铁磁性.

$T > T_c$ 时，为顺磁性. 有 $\frac{1}{\chi} = \frac{T}{c} + \frac{1}{\chi_0} - \frac{s}{T - T_c}$，$Fe_3O_4$、铁氧体等均具有亚铁磁性.

上述五类磁性又可按有无磁序结构分为两大类.

第一类：有磁序结构的. 包括铁磁性、反铁磁性和亚铁磁性.

第二类：无磁序结构的. 包括抗磁性和顺磁性.

6.1.2　朗之万(Langevin)顺磁性（局域化电子的顺磁性）

大量的气体、液体和固体的顺磁性，近似服从磁化率与温度成反比的居里经验定律(6－1)式或居里-外斯定律(6－2)式.

郎之万假定每个原子(或分子、离子)的固有磁矩为 μ_a，它在空间可以任意取向，利用玻尔兹曼统计，获得顺磁体的每克分子磁化率为：

$$\chi = \mu_0 N_0 \mu_a^2 / 3k_B T \qquad (6-3)$$

式中 N_0 是阿伏加德罗常数，k_B 为玻尔兹曼常数. 这就从理论上说明了居里的经验规律，比较(6－1)和(6－3)式可以看出，从实验获得的居里常数 c 可以算出原子的固有磁矩 μ_a. 正是在这个基础上发展了通过磁化率的测量来确定原子磁矩的重要实验方法.

下面用朗之万的半经典理论来推导(6－3)式. 该理论认为原子的固有磁矩是自由的，除去磁场以外，不受其它影响. 原子(离子)的状态可以用四个量子数描述(J、M_J、L、S)，其固有磁矩为

$$\mu_a = -g\frac{e}{2m}J \qquad (6-4)$$

其模的大小等于 $$\mu_a = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \qquad (6-5)$$

式中 μ_B 为玻尔(Bohr)磁子；g 为朗德(Lande)因子.

$$\mu_B = \beta\hbar = \frac{e}{2m}\hbar \qquad (6-6)$$

$$g = 1 + \frac{J(J+1)+S(S+1)-L(L+1)}{2J(J+1)} \qquad (6-7)$$

加上沿 Z 方向的外磁场 B_0 后，原子磁矩 μ_a 沿 B_0 方向的取向是量子化的，即角动量分量$(J)_z$ 只可以取 $M_J\hbar = -J\hbar, \cdots, J\hbar$ 等$(2J+1)$个不同值，M_J 称为磁量子数. 相应地，它在磁场 B_0 中的附加能量 U_a 也是量子化的：

$$U_a = -\mu_a B_0 = g\mu_B M_J B_0 \qquad (6-8)$$

这表明原来简并的$(2J+1)$个量子态在磁场中发生分裂(塞曼分裂)，M_J 态的分裂能级为 $g\mu_B M_J B_0$. 如果近似认为在温度 T 时只有这最低的$(2J+1)$个能态是被热激发的，那么不同磁矩取向的统计平均就归结为对$(2J+1)$个分裂能级求统计平均. 按玻尔兹曼统计，原子磁矩处在磁量子数为 M_J 的能级的几率正比于 $\exp(-M_J x)$，式中

$$x = g\mu_B B_0/k_B T \qquad (6-9)$$

那么，沿磁场方向的平均磁矩等于

$$\overline{\mu_{az}} = \frac{\sum\limits_{M_J=-J}^{J}\mu_{az}\exp(-M_J x)}{\sum\limits_{M_J=-J}^{J}\exp(-M_J x)} = \frac{\sum\limits_{M_J=-J}^{J}(-g\mu_B M_J)\exp(-M_J x)}{\sum\limits_{M_J=-J}^{J}\exp(-M_J x)}$$

$$= gJ\mu_B B_J(y) \qquad (6-10)$$

$$y = xJ = g\mu_B J B_0/k_B T \qquad (6-11)$$

式中 $B_J(y)$称为布里渊(Brillouin)函数，其表达式为：

$$B_J(y)=\frac{2J+1}{2J}\coth\left[\frac{y}{2J}(2J+1)\right]-\frac{1}{2J}\coth\left(\frac{y}{2J}\right) \tag{6-12}$$

外磁场诱导产生的磁化率为：

$$\chi=\frac{\mu_0 M}{B_0}=\frac{\mu_0 N\bar{\mu}_{az}}{B_0}$$
$$=NgJ\mu_0\mu_B B_J(y)/B_0 \tag{6-13}$$

在弱场、高温条件下，$y=\frac{gJ\mu_B B_0}{k_B T}\ll 1$，可以把 $B_J(y)$对 y 展开为幂级数. 其方法是先将 $B_J(y)$中的双曲线余切函数展开为

$$\coth x=\frac{1}{x}+\frac{x}{3}-\frac{x^3}{45}+\cdots$$

再代入到 $B_J(y)$中，得到

$$B_J(y)\doteq\frac{J+1}{3J}y-\frac{(J+1)^2+J^2}{90J^3}y^3+\cdots\simeq\frac{J+1}{3J}y \tag{6-14}$$

将(6－15)式和 y 的值代入到(6－13)中，有

$$\chi=Ng^2J(J+1)\mu_B^2\mu_0/3k_BT=\frac{\mu_0 c}{T} \tag{6-15}$$

式中

$$c=Ng^2J(J+1)\mu_B^2/3k_B$$

(6－16)式即居里定律，c 为居里常数.

图 6-4 是采用程序 6-1 MAGNET，根据(6－10)式计算的三种固有磁矩(各为 $s=\frac{7}{2},\frac{5}{2},\frac{3}{2}\mu_B$)的顺磁性离子晶体的每离子平均磁矩 $\bar{\mu}$ 与磁场温度比$\frac{B_0}{T}$的依赖关系，实验点也标记在同一图上. 从图可见，计算与实验符合得很好.

§6.1.3 铁 磁 性

如前所述，铁磁性物质中存在磁畴. 无外磁场时在每个磁畴内

磁矩有一致的取向（称为自发磁化），即每个磁畴内的磁化强度不为零，但由于温度的影响，各磁畴间的磁化强度杂乱取向，故整个铁磁体的宏观磁化强度仍为零. 由于每个磁畴已自发磁化了，当加上外磁场时，磁畴的磁化方向就有转向外磁场方向的趋势，此时，磁化方向与外磁场取向接近的磁畴会长大，而磁化方向严重偏离外磁场方向的磁畴则会变小. 所以，不大的磁场可以在铁磁体中产生很大的磁化强度，致使铁磁性物质的磁化率很大.

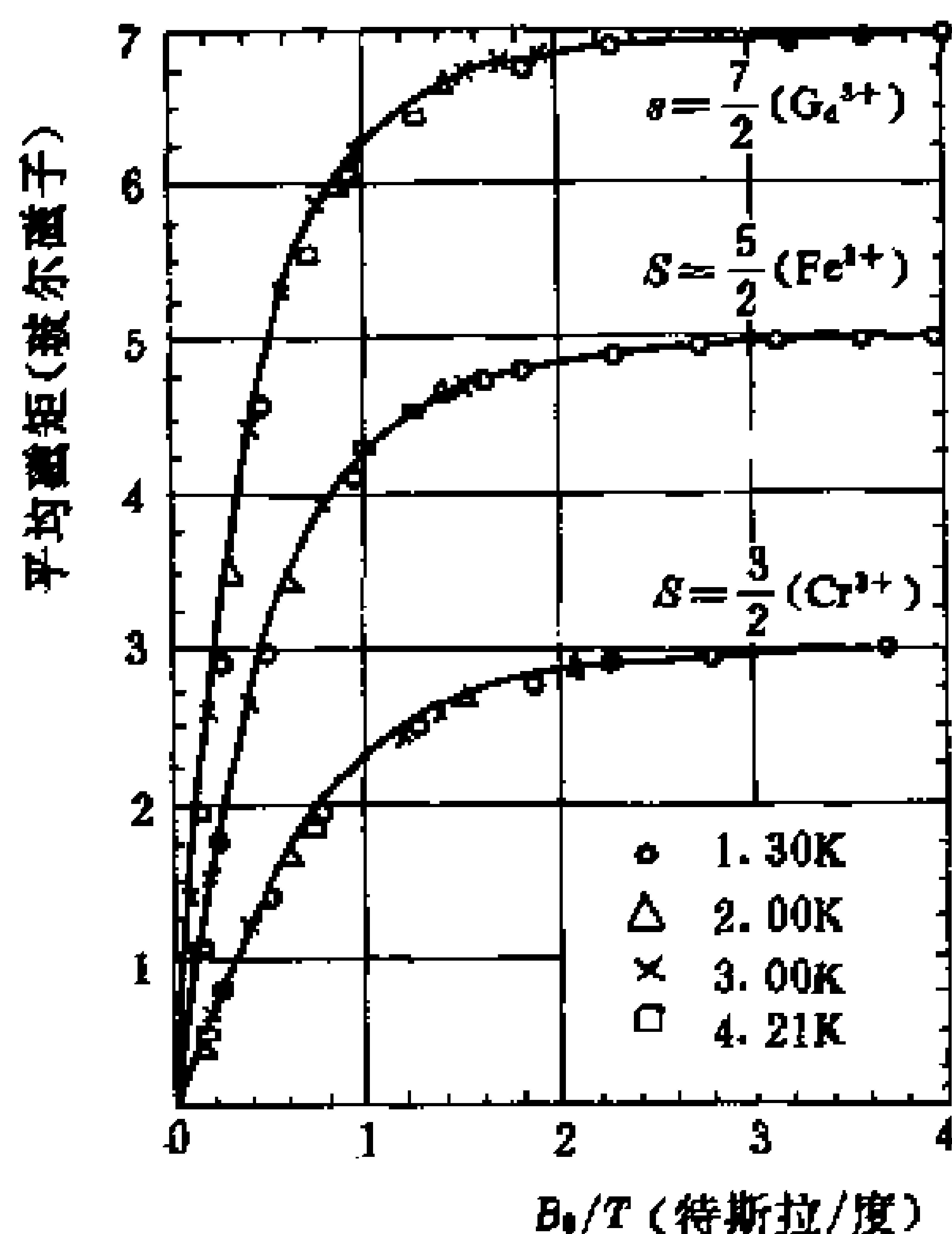


图 6-4　硫化钆八水化合物（上）；铁铵矾（中）和钾铬矾（下）顺磁离子晶体的平均每离子磁矩与磁场温度比的关系. 实线为计算值.

要解释自发磁化，首先必须说明铁磁体的元磁矩是什么，是什么力促使磁畴内的元磁矩沿同一方向排列. 回转磁效应实验测得铁磁性物质铁、钴、镍等的朗德因子 $g\approx2$，而从(6－9)式可知，只有当 $L=0$，即 $J=S$ 时，才有 $g=2$. 由此得出结论，铁磁性物质中的元磁矩是自旋磁矩. 海特勒-伦敦(Heitler-London)用量子力学处理氢分子问题时发现，组成氢分子的两个电子的自旋平行和反平行时，系统的能量不同，这部分依赖于电子取向的能量称为交换能. 在此基础上，海森堡提出，在铁磁体中相邻原子 $d-d$ 电子云交叠产生的交换作用，使电子自旋平行排列，产生自发磁化.

可以把铁磁体看作是由许多元磁矩组成的磁点阵. 这个自旋

一自旋相互作用的系统的哈密顿(即海森堡哈密顿)为

$$H_{ex}=-\sum_{i\neq j}\sum\frac{A_{ij}}{\hbar^2}S_i\cdot S_j=-2\sum_{i>j}\sum\frac{A_{ij}}{\hbar^2}S_i\cdot S_j \tag{6-16}$$

式中 S_i 是第 i 格点上元磁矩的自旋角动量,各格点上的自旋相同($S_i=S_j=S$),只是取向不同. A_{ij}是第 i 和第 j 两格点上电子间的交换积分,设 A_{ij}只与第 i,j 两格点的距离有关,即

$$A_{ij}=A(|R_i-R_j|) \tag{6-17}$$

由于交换积分 A 与此两格点间电子云重叠有关,故交换作用是短程的,只需计入近邻格点间的作用即可,因此(6－16)式可改写为

$$\begin{aligned}H_{ex}&=-\frac{2A}{\hbar^2}\sum_i\sum_j^{(\text{最近邻})}+S_i\cdot S_j\\&=-\frac{2A}{\hbar^2}|S|^2\sum_i\sum_j^{(\text{最近邻})}\cos(\theta_i-\theta_j)\end{aligned} \tag{6-18}$$

式中,θ_i 是第 i 格点的自旋与空间某一固定轴的夹角,即该自旋的取向角.

如果存在外磁场 B_0,则还应加上每个磁矩的磁化能,海森堡哈密顿成为

$$H_{ex}=-\frac{2A}{\hbar^2}|S|^2\sum_i\sum_j^{\text{最近邻}}\cos(\theta_i-\theta_j)-B_0\mu\sum_i\cos\theta_i \tag{6-19}$$

其中 μ 是每个元磁矩的磁矩.

程序 6-2 SPNENG 采用麦曲罗保利斯方法(这是将蒙特卡罗方法用于统计物理求平衡性质的一种具体方法,详见附录 I),按照(6－18)和(6－19)式计算了二维自旋系统的能量,求得一个 $N\times N$ 个自旋的格子在平衡态附近的各微观状态的能量的统计平均值和能量均方根的统计平均值. 结果示于图 6-5. 从图可见,取 $N\geqslant5$ 时,一个 $N\times N$ 个自旋的格子,就可充分好地描述二维自旋系统的能量状态,其相对的能量均方根偏差约为 3%.

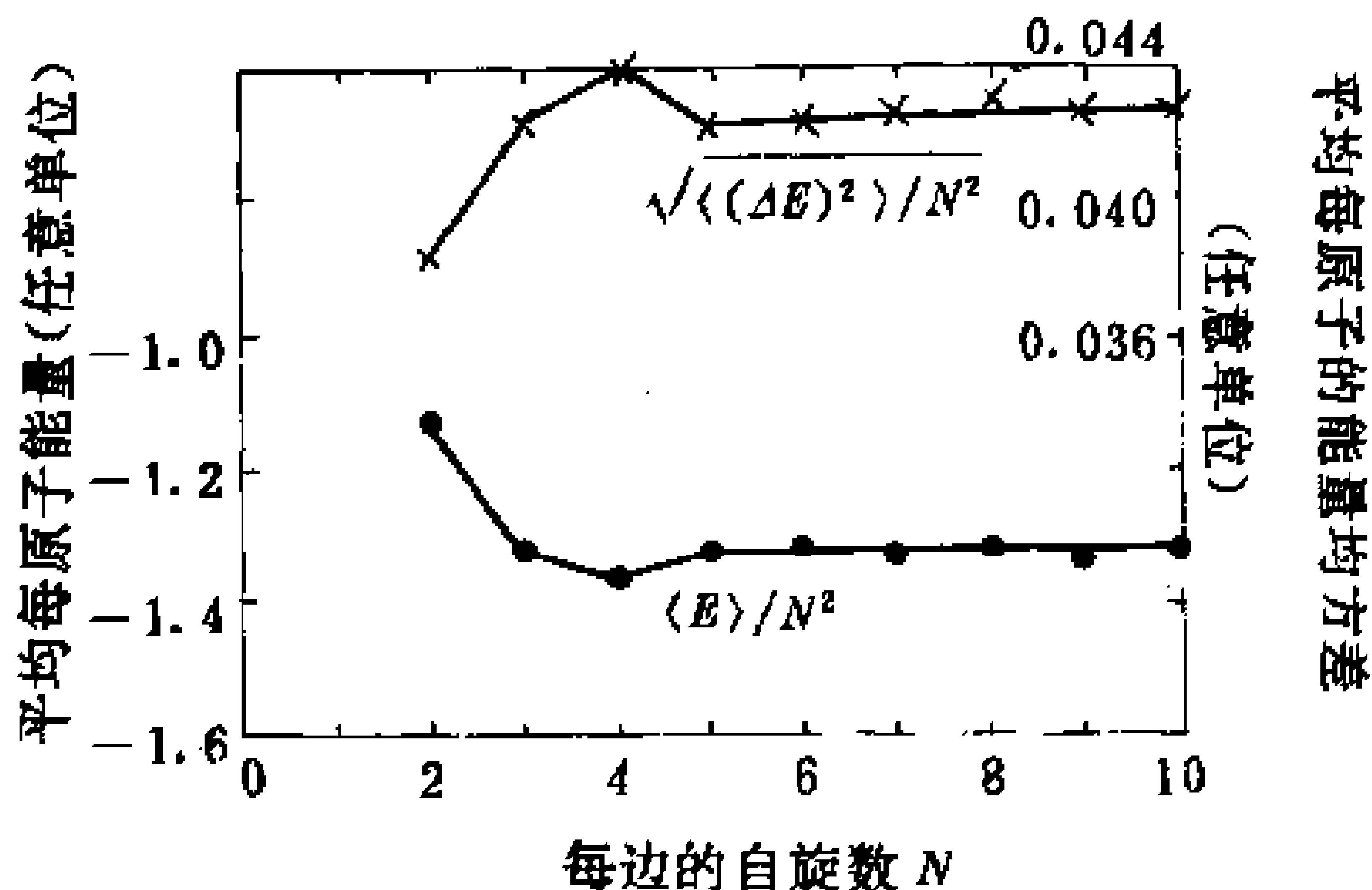


图 6-5　用蒙特卡洛方法计算的无外磁场时二维自旋格子的能量与所取的每边的自旋数的关系.

下面我们采用平均场理论计算铁磁性物质的磁化强度. 根据(6—18)式,第 i 个原子和它的近邻的相互作用可以用单原子哈密顿 $\mathscr{H}_i$ 表示:

$$H_{ex} = \sum_i \mathscr{H}_i$$

$$\mathscr{H}_i = -\frac{2A}{\hbar^2}S_i \cdot \sum_{j=1}^{z} S_j \qquad (6-20)$$

式中,Z 为最近邻原子个数. 注意到第 i 个原子的磁矩 μ_i 与其自旋角动量的关系是

$$\mu_i = -g_s\beta S_i \qquad (6-21)$$

其中朗德因子 $g_s=2$,电子的旋磁比 $\beta=\frac{e}{2m}$. 再注意到(6—20)式右边的求和部分可用系统的自旋的平均值$\langle S\rangle$代替:

$$\langle S\rangle = \frac{1}{Z}\sum_{j=1}^{z} S_j \qquad (6-22)$$

而磁化强度 M 与$\langle S\rangle$有关,设单位体积中有 n 个原子,借用(6—21)式得

$$M = n\langle\mu\rangle = - ng_s\beta\langle S\rangle \tag{6-23}$$

将(6－21)至(6－23)式代入(6－20)式，并以单原子交换能ε_{ex}代替单原子哈密顿$\mathscr{H}_i$，得到

$$\varepsilon_{ex} = - \mu_i \cdot \lambda M \tag{6-24}$$

$$\lambda = \frac{2AZ}{ng_s^2\beta^2\hbar^2} \tag{6-25}$$

如果令

$$B_{eff} = \lambda M \tag{6-26}$$

则单原子的与自旋取向有关的能量可表述为

$$\varepsilon_{ex} = - \mu_i \cdot B_{eff} \tag{6-27}$$

(6－27)式形式上是在磁场B_{eff}作用下，磁矩μ_i的磁化能的表达式. 此式表明，铁磁体中第i个格点上原子所受到的交换作用等效于此格点上的元磁矩μ_i受到一个与磁化强度M成正比的磁场B_{eff}的作用. B_{eff}有许多名称，如有效场、分子场或内场.

从(6－26)式可见，有效场与磁化强度方向相同，B_{eff}作用在某个元磁矩上，就使这个磁矩趋于与其它格点的元磁矩的共同取向. 因此，没有外磁场时，铁磁体的每一磁畴内的元磁矩也有取某一共同方向的趋势，这就是自发磁化的起因.

有外磁场B_0存在时，有效场和外磁场同向，作用在铁磁体中每个元磁矩上的总磁场为：

$$B_T = B_0 + B_{eff} \tag{6-28}$$

回顾在§6.1.2中计算朗之万顺磁性的磁化强度的情形：外磁场强迫原子磁矩转向外场方向，但热扰动却力图使它呈混乱排列，两者共同作用的结果达到平衡分布，产生一个平行于磁场方向的磁化强度. 而对于铁磁体，情形有些类似，所不同的是：(1)铁磁体的元磁矩是自旋磁矩；(2)外磁场和分子场同时起作用，即作用在每个元磁矩上的场是总磁场B_T. 注意了这两点，就可将计算朗之万顺磁性的方法用于计算铁磁性的磁化强度. 为此，用总自旋角量子数s代替总角量子数J，则代替(6－11)式的是

$$y = g_s \mu_B S B_T / k_B T \tag{6-29}$$

代替(6－10)和(6－12)式的为

$$M = n\bar{\mu} = n g_s \mu_B S B_s(y) \tag{6-30}$$

$$B_s(y) = \frac{2s+1}{2s}\coth\left(\frac{2s+1}{2s}y\right) - \frac{1}{2s}\coth\left(\frac{y}{2s}\right) \tag{6-31}$$

$B_s(y)$仍然是布里渊函数，与$B_J(y)$的差别仅是用总自旋量子数s代替了总角量子数J.(注意，本节使用S表示总自旋角动量，它与总自旋量子数s的关系是$|S|^2=s(s+1)\hbar^2$).

可将(6－30)式改写为

$$M = M_0 B_s(y) \tag{6-32}$$

$$M_0 = n g_s \mu_B s \tag{6-33}$$

由于$B_s(y)$是从0到1之间取值，故M_0是磁化强度的最大值，它对应于所有元磁矩沿同一方向排列的情形.

定义一个无量纲的约化磁化强度σ

$$\sigma = \frac{M(y)}{M_0} = B_s(y) \tag{6-34}$$

(6－29)和(6－34)式构成了一个计算铁磁体磁化强度的联立方程组.将(6－25)式和(6－32)至(6－34)式代入(6－26)式，得到

$$B_{eff} = \frac{2Azs}{g_s \beta \hbar}\sigma \tag{6-35}$$

再将(6－28)和(6－35)式代入(6－29)式，得到

$$y = y_0 + \frac{2Azs^2}{k_B T}\sigma \tag{6-36}$$

$$y_0 = \frac{g_s \mu_B s}{k_B T} B_0 \tag{6-37}$$

综合(6－33)和(6－36)式，得到有外磁场B_0存在时的计算约化磁化强度的联立方程组：

$$\begin{cases} \sigma = B_s(y) \\ y = \dfrac{g_s \mu_B s}{k_B T} B_0 + \dfrac{2AZs^2}{k_B T} \end{cases} \tag{6-38}$$

当未加外磁场时，$B_0=0$，铁磁体仍然自发磁化，我们将约化自发磁化强度 σ 用 σ_s 表示. 当温度趋近临界转变温度 T_c 时，自发磁化接近消失，即 $\sigma_s\to 0$. 从(6－38)式可知，这导致 $y\to 0$. 将 $B_s(y)$在 $y=0$ 附近展开，得到

$$B_s(x)\approx\frac{s+1}{3s}y \tag{6-39}$$

于是，在 $B_0=0, T\sim T_c$ 时，方程组(6－38)式成为

$$\begin{cases}\sigma_s=\dfrac{s+1}{3s}y\\[2ex] y=\dfrac{2Azs^2}{k_BT_c}\sigma_s\end{cases} \tag{6-40}$$

此两式都是关于 y 和 σ_s 的线性方程，令此两式给出的 σ_s/y 的斜率相等，得到铁磁-顺磁临界转变温度为

$$T_c=\frac{2AZs(s+1)}{3k_B} \tag{6-41}$$

将(6－41)式代入(6－38)式中，并取 $B_0=0$，就得到计算自发磁化强度 σ_s 和约化温度 T/T_c 的联立方程组：

$$\begin{cases}\sigma_s=B_s(y) & (6-42)\\[1ex] y=\dfrac{3s}{s+1}\dfrac{T_c}{T}\sigma_s & (6-43)\end{cases}$$

这是一个互相耦合的非线性联立方程，不能用解析方法求解，但很容易借助计算机用自洽方法求得数值解. 图 6-6 是采用程序 6-1 MAGNET，根据平均场理论的(6－42)和(6－43)式取总自旋角动量量子数 s 分别为 1/2，1 和 1000(后者可以认为是 $s\to\infty$)时计算的约化自发磁化强度和约化温度的依赖关系. 实验结果也标记在同一图上. 从图可见，铁、镍、钴的实验数据同 $s=\dfrac{1}{2}$ 的曲线符合得很好.

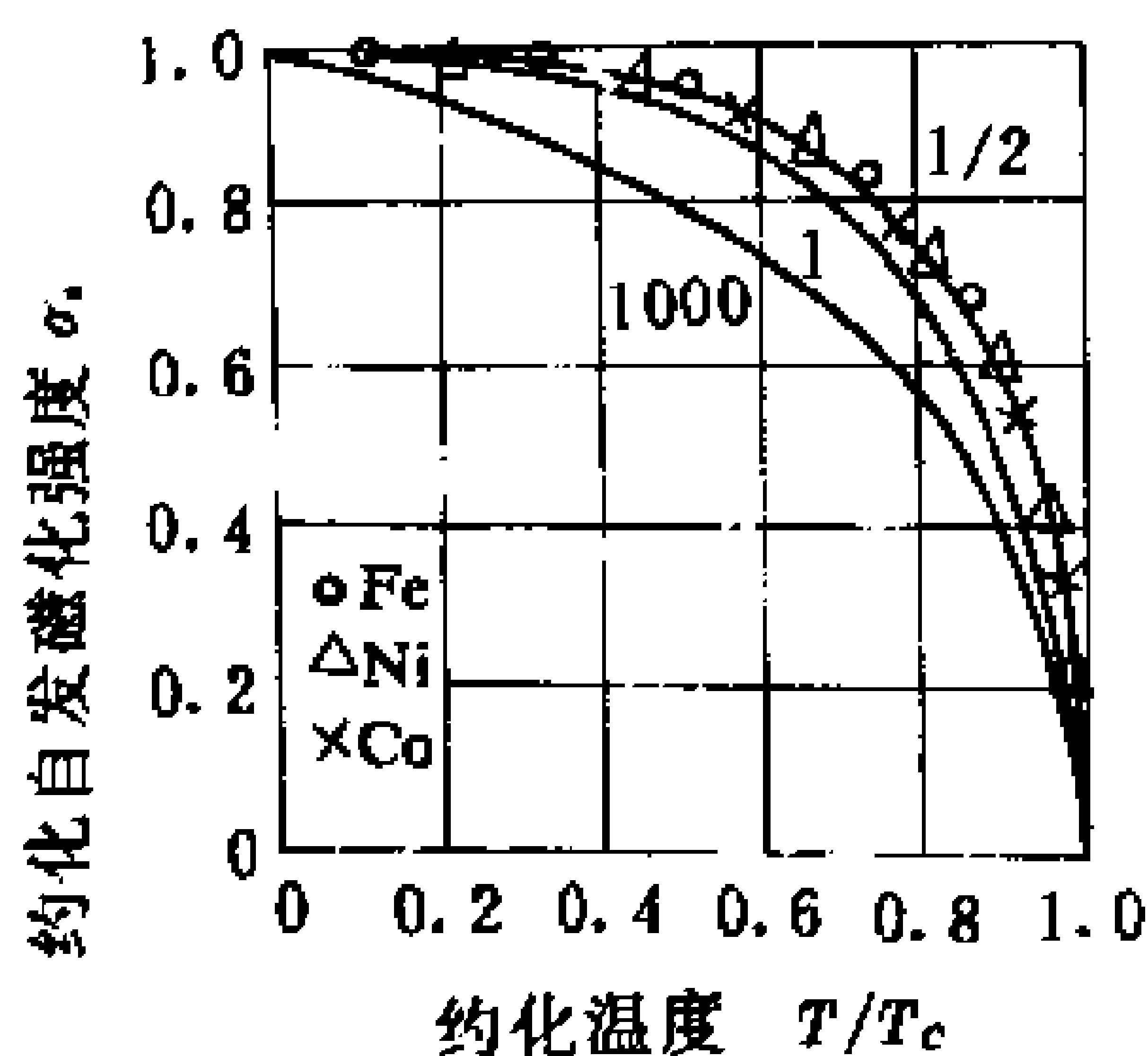


图 6-6 取自旋角动量量子数 $s=\frac{1}{2}$(上),1(中),1000(下)计算的约化自发磁化强度-约化温度曲线.铁、镍、钴的实验点都落在 $s=\frac{1}{2}$ 的计算曲线上.

程序 6-1 朗之万顺磁性的平均磁矩和铁磁性的自发磁化强度的计算

一、程序名:MAGNET

二、功能

输入每原子磁矩的总角动量量子数 J,按顺磁性的朗之万公式计算每原子平均磁矩与外磁场温度比的关系,或输入每原子的自旋角量子数,按照分子场理论计算约化磁化强度和约化温度的关系.

三、原理

1. 选取计算类型控制参量的数值(1 或 2)，分别进行顺磁性和铁磁性的计算.

2. 作顺磁计算时，输入量子数 S、L 和 J，取磁场温度比 B_0/T 作自变数，输入自变数的个数和步长. 根据(6－11)和(6－12)式计算 y 和 $B_J(y)$的值，最后按照(6－10)式计算相应于各个 B_0/T 值的每原子平均磁矩 $\overline{\mu}$.

3. 作磁铁性计算时，输入量子数 S，L 和 J，取约化温度 T/T_c 作自变数，输入自变数的个数和步长. 对于每一个 T/T_c 值，对联立方程组(6－42)和(6－43)式自洽地求解，得到约化的自发磁化强度 σ_s. 所谓自洽求解是最先设定一个解的初值 $\sigma_s^{(0)}$，将此值代入到(6－43)式得到该方程组变量 y 的初值 $y^{(0)}$，又以 $y^{(0)}$ 代入(6－42)式得到 σ_s 的第一近似值 $\sigma_s^{(1)}$，从而算得 $y^{(1)}$，……，如此依此叠代下去，当前后两次算得的 σ_s 值之差小于某个小量 ε 时($|\sigma_s^{(n+1)}-\sigma_s^{(n)}|\leqslant\varepsilon$)，则认为所得的 $\sigma_s^{(n+1)}$就是所要求的自洽解.

四、流程图 6－1

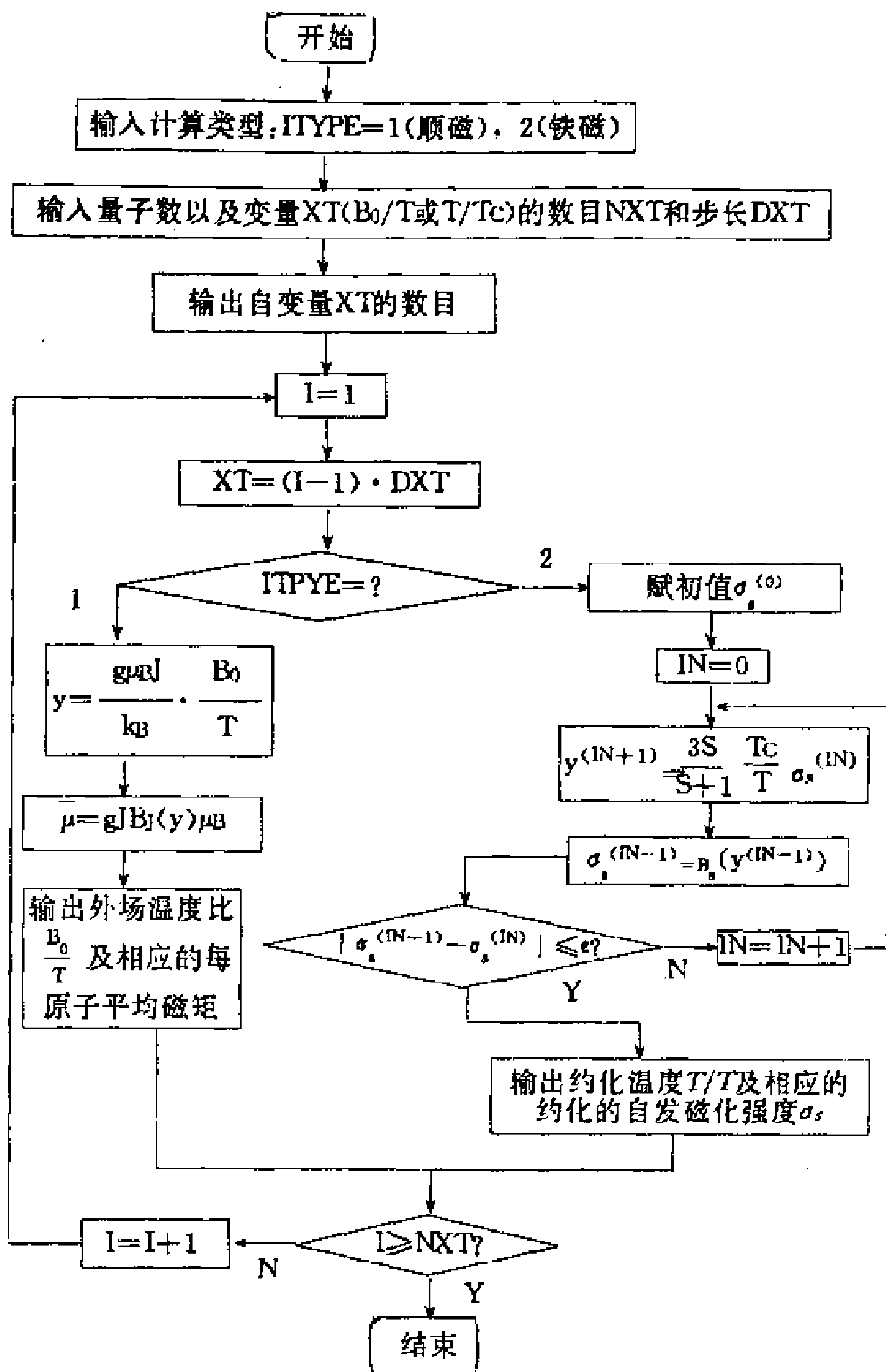
五、变量说明

* 为输入变量；＋为输出变量.

ITXPE*：计算类型选择参量，取值 1 或 2. 1 为计算朗之万顺磁性物质的每原子平均磁矩 $\overline{\mu}$ 与外场温度比(B_0/T)的关系；2 为计算铁磁性物质的约化自发磁化强度(σ_s)与约化温度(T/T_C)的关系.

S*，AL*，AJ*：固体中一个原子的自旋量子数、轨道量子数和总量子数.

XT+：自变量. 计算顺磁时是外场与温度之比 B_0/T，单位为 Tes-



流程图6−1

la/K:计算铁磁时是约化温度 T/T_c,无量纲.

NXT**,DXT*:自变量 XT 的数目和变化步长.

BF⁺,Y:计算顺磁性时 BF 为每原子的平均磁矩:$\bar{\mu}=gJB_J(y)$,其单位是 μ_B;计算铁磁性时 BF 为约化自发磁化强度:$\sigma_s=B_s(y)$,无量纲. B_J,B_s 皆为布里渊函数,y 是其宗量.

六、计算实例

分别计算钾铬矾、铁铵矾和硫化钆八水化合物三种顺磁离子晶体的每离子平均磁矩与磁场温度比的关系. 它们的离子的固有磁矩是自旋磁矩,总自旋角动量量子数分别为 3/2,5/2 和 7/2,总轨道角动量量子数 $L=0$,总角动量量子数 $J=S$,其它输入参数取 ITYPE=1,NXT=21,DXT=0.2. 计算结果见图 6-4.

再计算铁磁性物质的约化自发磁化强度与约化温度的关系,取 $s=\frac{1}{2}$,1 和 1000(后者近似于取 $s\to\infty$)分别计算. 因铁磁性物质的朗德因子 $g\approx 2$,故 $L=0$,$J=S$;其它输入参数取 ITYPE=2,NXT=21,DXT=0.05,计算结果见图 6-6.

本程序运行时,采用人机对话形式,按屏幕提示以自由格式键入输入数据. 运行结果除在屏幕上显示外,还生成如 OUT 的输出文件贮存输入和输出数据备查. 此外,还生成一个输出数据文件 MGDATA,供在屏幕上绘图并经打印机输出用,绘图程序参见程序 7-2 PLTCV2.

运行指令:MAGNET OUT

七、源程序:MAGNET·FOR

```
                    PROGRAM MAGNET
      DATA AKB,AMUB/1.380622E-23,9.274096E-24/
      CTH(X)=(EXP(X)+EXP(-X))/(EXP(X)-EXP(-X))
      OPEN(6,FILE='  ',STATUS='NEW')
      OPEN(10,FILE='MGDATA',STATUS='NEW')
      WRITE (*,10)
10    FORMAT(' SELECT THE CALCULATION TYPE (IN',
     / 'PUT 1 OR 2):'/3X,'1. CALCULATE AVERAGE ',
```

```
     / 'MAGNETIC MOMENT OF PARMAGNETISM,'/3X,'2.'
     / ,' CALCULATE SPONTANEOUS MAGNETIZABILITY'
     /  ,' OF FERROMAGNETISM. '/3X,'ITYPE = '\)
      READ ( * , * ) ITYPE
      WRITE( * ,20)
20    FORMAT(' INPUT THE QUANTUM NUMBER ;'
     /       ,'          S,AL,AJ = '\)
      READ( * , * ) S,AL,AJ
      G=1.0+(AJ * (AJ+1.0)+S * (S+1.0)
     /     -AL * (AL+1.0))/2.0/AJ/(AJ+1.0)
      WRITE( * ,30)
30    FORMAT(' INPUT NUMBER & STEP-LENGTH OF XT,'
     /           ,' NXT,DXT = '\)
      READ( * , * ) NXT,DXT
      WRITE(6,40) S,AL,AJ,NXT,DXT
40    FORMAT(3X,'INPUT DATA:'//' THE QUANTUM '
     /     ,'NUMBERS :',28X,'S,L,J =',3F4.1/
     /     ' NUMBER & STEP-LENGTH OF TEMPERATURE'
     /  ,' PARAMETER: NXT,DXT =',I3,F5.1)
      WRITE( * ,50)
      WRITE(6,50)
50    FORMAT(/3X,'OUTPUT DATA:')
      WRITE(10,60) NXT
60    FORMAT(6X,I2)
      GO TO (70,90) ITYPE
70    WRITE( * ,80)
      WRITE(6,80)
80    FORMAT(/'       B0/T   MAGN. MOMENT')
      GO TO 110
90    WRITE( * ,100)
      WRITE(6,100)
100   FORMAT(/'     T/TC   REDUCED MAGN. ')
110   DO 160 I=1,NXT
      XT=DXT * FLOAT(I-1)
      IF(XT.LT.0.05) XT=0.05
      GO TO (120,130) ITYPE
120   Y=XT * G * AJ * AMUB/AKB
      A=Y * (2. * AJ+1.)/(2. * AJ)
```

```
      B=Y/(2. * AJ)
      BJ=(2. * AJ+1.)/(2. * AJ) * CTH(A)-CTH(B)/(2. * AJ)
      BF=G * AJ * BJ
      GO TO 150
130   IN=0
      BF=1.0-XT
      IF(BF.LT.0.001) BF=0.001
140   BFP=BF
      Y=BF * 3.0 * S/(S+1.)/XT
      A=Y * (2. * S+1.)/(2. * S)
      B=Y/(2. * S)
      BF=(2. * S+1.)/(2. * S) * CTH(A)-CTH(B)/(2. * S)
      IN=IN+1
      IF(IN.GT.100) GO TO 150
      IF(ABS(BF-BFP).GT.1.E-3) GO TO 140
150   WRITE(* ,170) XT,BF
      WRITE(6,170) XT,BF
      WRITE(10,170) XT,BF
160   CONTINUE
170   FORMAT(4X,F5.2,5X,F5.2)
      CLOSE(10)
      STOP
      END
```

程序 6-2　二维自旋系统能量的蒙特卡洛法计算

一、程序名:SPNENG

二、功能

采用蒙特卡洛方法,从海森堡哈密顿出发,计算无磁场或有磁场存在时,二维自旋格子的能量及其均方根值.

三、原理

1. 取 $N\times N$ 个自旋的格子，格子的周边满足周期性边界条件，以此表示一个二维自旋系统.

2. 以随机数给格子的每个自旋的取向角赋初值.

3. 按照(6－19)、(附录 2－17)和(附录 2－18)式进行马尔科夫过程，使体系从随机的初始状态出发，达到平衡态附近，各自旋取向角取接近平衡态的值.

4. 按照(附录 2－19)式，通过马尔可夫过程，对微观状态进行随机抽样，计算并输出系统总的和每个自旋平均的能量及相应的均方根偏差.

四、流程图 6－2

五、变量说明

* 为输入变量；* * 为程序中已设定的输入变量；＋为输出变量.

N^*：所取的二维自旋格子每边的自旋数目. $N\leqslant 10$.

BMUA*：磁场参数 $\frac{B_0\mu\hbar^2}{A}$. B_0 为外加磁场强度，μ 为每个自旋的磁矩，A 为交换积分.

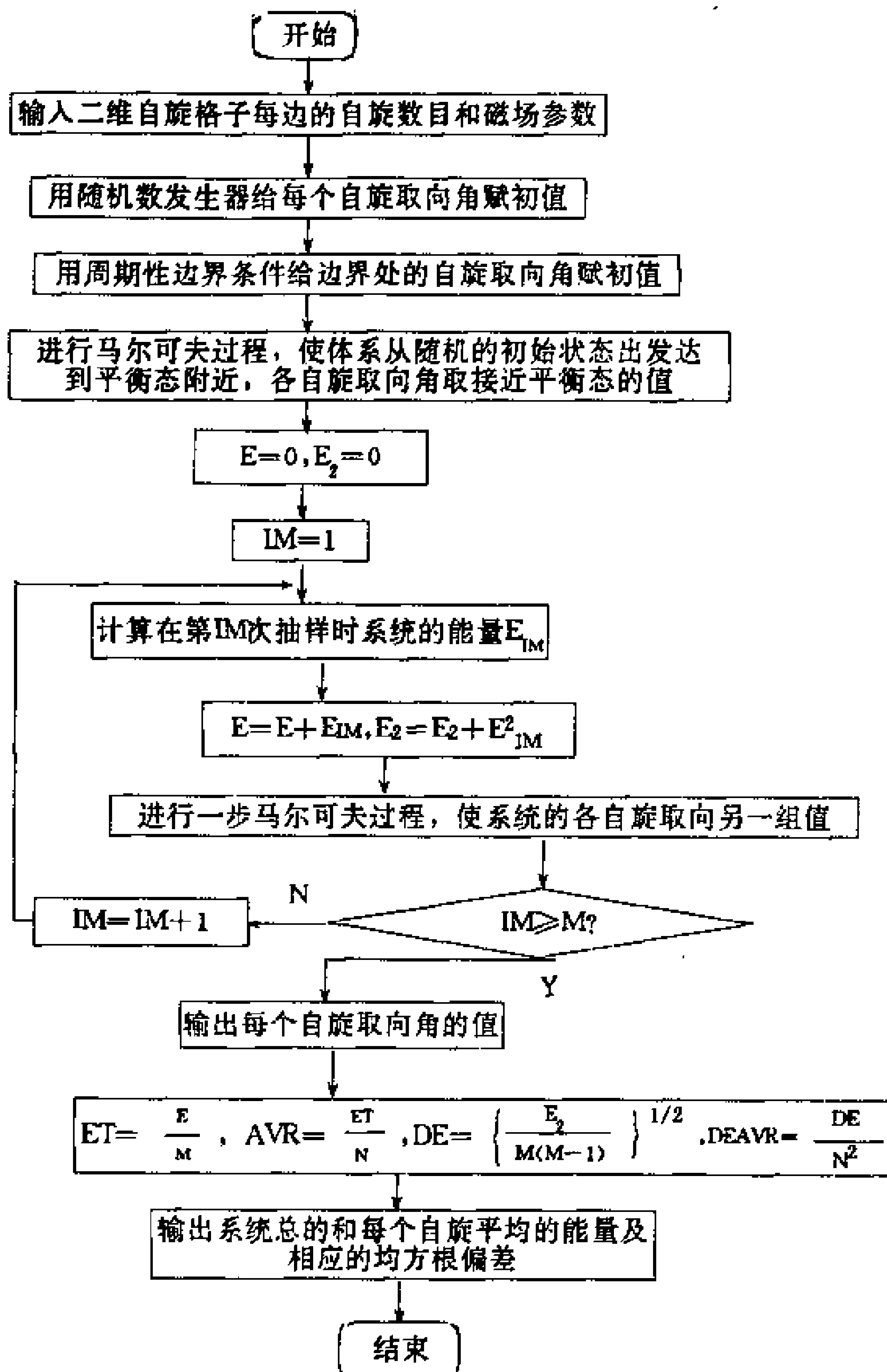
AM**，C**，XN**：分别是用乘同余法生成随机数的递推公式(附录 2－9)的参数 M、C 和初值 x_0.

R：随机数发生器输出的随机数，$0\leqslant R\leqslant 1$.

M**：随机抽样的次数，程序已取 $M=1000$.

THETA(I,J)：$I,J=1,N+2$. 第 I 行，第 J 列的自旋与 xy 平面上一固定轴的夹角 θ. 单位：弧度.

EIM：在第 IM 次抽样时所得到的自旋取向组态的情况下，系统的



流程图6－2

总能量.

ET^+, $EAVR^+$：从马尔可夫过程抽样计算得到的自旋系统的平均

能量$\langle E\rangle$和平均到每个自旋的能量$\langle E\rangle/N^2$.

DE^+, $DEAVR^+$: 与能量$\langle E\rangle$和$\langle E\rangle/N^2$相应的均方偏差

$\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}$, $\sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle}/N^2$.

六、子程序说明

1. RAND(XN,R)

随机数发生器. 采用乘同余法叠代公式(附录 2－9): $x_{n+1}=cx_n(\mathrm{Mod}M)$, XN 是上次取样所得的随机数, R 是本次取样输出的随机数, $0\leqslant R\leqslant 1$. 式中的各参量均已在程序中设定: $c=899$, $M=32768$, 初值 $x_0=13$.

2. LIMIT(XN,N,THETA)

在上次取样所得的各自旋取向角的基础上, 对每个角逐一加上 0 至 2π 间的随机数, 完成一个马尔可夫过程, 根据描写两微观状态之间跃迁几率的(附录 2－17)式和确定马尔可夫链进行方向的判据(附录 2－18)式, 确定各自旋的取向角 $THETA(I,J)$, $I,J=1,N+2$; N 为二维自旋格子每边的自旋数目; XN 为上次取样得到的随机数.

七、计算实例

分别计算 $N=2,3,\cdots\cdots10$ 的二维自旋系统总的和每个自旋平均的能量及相应的均方根偏差. 在计算无磁场的情况时, 取 $B_0\mu\hbar^2/A=0$. 计算结果示于图 6-5.

本程序运行时, 采用人机对话方式, 按屏幕提示以自由格式键入输入数据, 运行结果除在屏幕上显示外, 还生成如 OUT 的输出文件贮存输入和输出数据备查.

运行指令: SPNENG OUT

八、源程序 SPNENG·FOR

```
      PROGRAM SPNENG
      REAL * 8 PI2,XN,R
      DIMENSION THETA(12,12)
      DATA PI2,XN,M/6.28318530719D0,13.D0,1000/
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      WRITE( * ,10)
10    FORMAT(' INPUT NUMBER OF SPINS FOR EACH ',
     /         'EDGE: N = '\)
      READ( * , * ) N
      WRITE( * ,20)
20    FORMAT(' INPUT MAGNETIC-FIELD PARAMETER:',
     /         3X,'BMUA = '\)
      READ( * , * ) BMUA
      WRITE(6,30) N,BMUA
30    FORMAT(3X,'INPUT DATA:'/' THE NUMBER OF ',
     / 'SPINS FOR EACH EDGE: N = ',I2/' THE ',
     / 'MAGNETIC-FIELD PARAMETER:      BMUA =',F10.3)
      IF(N.GT.10.OR.N.LE.0) GO TO 200
      DO 40 I=1,N
      DO 40 J=1,N
      CALL RAND(XN,R)
40    THETA(I,J)=R * PI2
      DO 50 I=1,N
      THETA(N+1,I)=THETA(1,I)
50    THETA(N+2,I)=THETA(2,I)
      DO 60 I=1,N+2
      THETA(I,N+1)=THETA(I,1)
60    THETA(I,N+2)=THETA(I,2)
      WRITE( * ,70)
      WRITE(6,70)
70    FORMAT(/3X,'OUTPUT DATA:'//' ANGLES OF '
     /         ,'SPIN ORIENTATION AT THE INITIAL'
     /         ,' STATE, THETA(I,J):')
      DO 80 I=2,N+1
      WRITE( * ,90) (THETA(I,J),J=2,N+1)
```

```
80     WRITE(6,90) (THETA(I,J),J=2,N+1)
90     FORMAT(2X,10F6.3)
       WRITE( * ,100)
100    FORMAT(/' TRANSFORM FROM THE INITIAL STATE'
      / ,' INTO EQUILIBRIUM STATE:',/,5X,'IM = ')
       DO 110 IM=1,M
       IF(IM.EQ.(IM/10) * 10) WRITE( * , * ) IM
110    CALL LIMIT(XN,N,THETA)
       WRITE( * ,120)
120    FORMAT(/' CALCULATE THE AVERAGE VALUE & DEVI',
      / 'ATION OF ENERGY OF SPIN SYSTEM;'/5X,'IM = ')
       E=0.0
       E2=0.0
       DO 140 IM=1,M
       IF(IM.EQ.(IM/10) * 10) WRITE( * , * ) IM
       EIM=0.0
       DO 130 I=1,N
       DO 130 J=1,N
       DTH1=THETA(I,J)-THETA(I,J+1)
       DTH2=THETA(I,J)-THETA(I+1,J)
       IF(ABS(DTH1).LT.1E-5) T1=0
       IF(ABS(DTH2).LT.1E-5) T2=0
130    EIM=EIM -COS(DTH1)-COS(DTH2)
      /             -BMUA * COS(THETA(I,J))
       E=E+EIM
       E2=E2+EIM * EIM
       CALL LIMIT(XN,N,THETA)
140    CONTINUE
       WRITE( * ,150)
       WRITE(6,150)
150    FORMAT(/' ANGLES OF SPIN ORIENTATION NEARBY'
      /   ,' THE EQUILIBRIUM STATE. THETA(I,J):')
       DO 170 I=1,N+2
       DO 170 J=1,N+2
160    IF(THETA(I,J).LT.PI2) GO TO 170
       THETA(I,J)=THETA(I,J)-PI2
       GO TO 160
170    CONTINUE
```

```
      DO 180 I=2,N+1
      WRITE( * ,90) (THETA(I,J),J=2,N+1)
180   WRITE(6,90) (THETA(I,J),J=2,N+1)
      ET=E/FLOAT(M)
      EAVR=ET/FLOAT(N * N)
      DE=SQRT(E2/(FLOAT(M) * FLOAT(M-1)))
      DEAVR=DE/FLOAT(N * N)
      WRITE( * ,190) ET,DE,EAVR,DEAVR
      WRITE(6,190) ET,DE,EAVR,DEAVR
190   FORMAT(/5X,'E =',F10.5,3X,'     DE =',F8.5
     /       /'  EAVR =',F10.5,3X,'DEAVR =',F8.5)
      CLOSE(6)
200   STOP
      END
        SUBROUTINE RAND(XN,R)
      REAL * 8 AM,C,XN,R
      DATA AM,C/32768.D0,899.D0/
      XN=XN * C
10    IF(XN.LT.AM) GO TO 20
      XN=XN-AM
      GO TO 10
20    R=XN/AM
      RETURN
      END
        SUBROUTINE LIMIT(XN,N,THETA)
      REAL * 8 PI2,XN,R
      DIMENSION THETA(12,12),DTH(8)
      DO 40 I=2,N+1
      DO 40 J=2,N+1
      CALL RAND(XN,R)
      THE=THETA(I,J)+R * 6.28318530719D0
      DTH(1)=THE-THETA(I,J-1)
      DTH(2)=THETA(I,J)-THETA(I,J-1)
      DTH(3)=THE-THETA(I,J+1)
      DTH(4)=THETA(I,J)-THETA(I,J+1)
      DTH(5)=THE-THETA(I-1,J)
      DTH(6)=THETA(I,J)-THETA(I-1,J)
      DTH(7)=THE-THETA(I+1,J)
```

```
      DTH(8)=THETA(I,J)-THETA(I+1,J)
      DO 10 L=1,8
10    IF(ABS(DTH(L)).LT.1E-5) DTH(L)=0.0
      DH=-BMUA*COS(THE)
      DO 20 L=1,4
20    DH=DH-COS(DTH(2*L-1))+COS(DTH(2*L))
      IF(DH.LE.0.0) GO TO 30
      W=EXP(-DH)
      CALL RAND(XN,R)
      IF(W.LT.R) GO TO 40
30    THETA(I,J)=THE
      IF(I.EQ.2)   THETA(N+2,J)=THETA(I,J)
      IF(I.EQ.N+1)   THETA(1,J)=THETA(I,J)
      IF(J.EQ.2)      THETA(I,N+2)=THETA(I,J)
      IF(J.EQ.N+1)   THETA(I,1)=THETA(I,J)
40    CONTINUE
      RETURN
      END
```

§6.2 液态金属和合金的电阻率

6.2.1 液态金属电阻率的齐曼(Ziman)理论

液态金属的导电性质，可近似地用自由电子模型描述. 人们假定，液态金属的导电电子形成自由电子气，它们被具有适当赝势的离子散射，这种散射可以应用一阶与时间有关的微扰理论来处理.

根据自由电子模型，电导率 σ 可表示为

$$\sigma = n_e e^2 \tau / m \tag{6-44}$$

式中 n_e 为电子数密度；e 和 m 分别是电子的电荷和质量；τ 为弛豫时间.

为了计算 τ，考虑一个具体的电子散射过程. 设体积 V 中有 N 个原子，电子在运动过程中被它们散射，在玻恩近似下，单位时间内波矢为 $\boldsymbol{k}$ 的平面波散射成波矢为 $\boldsymbol{k}'$ 的平面波的几率是

$$P_{kk'} = \frac{2\pi}{\hbar}|\langle k|W(r)|k'\rangle|^2\delta(E_k - E_{k'}) \quad (6-45)$$

$W(r)$是所有原子作用在 r 处的一个电子上的赝势，它可写成各原子赝势 u 之和，即

$$W(r) = \sum_{i=1}^{N} u(r - R_i) \quad (6-46)$$

令 $q=k-k'$ 为散射前后的动量转移，并设散射是完全弹性的，那么有 $|k|=|k'|$，可得赝势矩阵元$\langle k|W(r)|k'\rangle$的平方：

$$|\langle k|W(r)|k'\rangle|^2 = Na(q)|u(q)|^2 \quad (6-47)$$

式中的 $a(q)$就是在 § 2.2 和 § 2.3 中讨论过的结构因数.

赝势形状因子被定义为

$$u(q) = \langle k + q|u(r)|k\rangle = \frac{1}{\Omega}\int u(r)e^{iq\cdot r}d^3r \quad (6-48)$$

将(6—47)和(6—48)式代入(6—45)式，得到

$$P_{kk'} = \frac{2\pi N}{\hbar}a(q)|u(q)|^2\delta(E_k - E_{k'}) \quad (6-49)$$

对于速度为 v 的自由电子，$k=\frac{mv}{\hbar}$，从图 6-7 可知，一个沿电场方向运动的电子(波矢 $k=k_z$)，经弹性散射后，波矢成为 k'，有 $|k'|=k=k_z$. k'沿电场方向的分量为 $k_z'=k_z\cos\theta$，散射前后速度的减少为 $v(1-\cos\theta)$，此处 θ 是散射前后波矢 k 和 k'之间的夹角. 所以，由于 $k\to k'$的散射，单位时间内沿电场方向速度 v 的减少是 $v(1-\cos\theta)P_{kk'}$. 注意到只有费米面附近的电子对导电有贡献，只需考虑这部分电子的散射，因此可取 $E_k=\varepsilon_F$(ε_F 为费米能，下面还采用 k_F 和 v_F 分别表示费米波矢和费米速度). 计及各个方向的散射，则单位时间内速度的减少可表示为

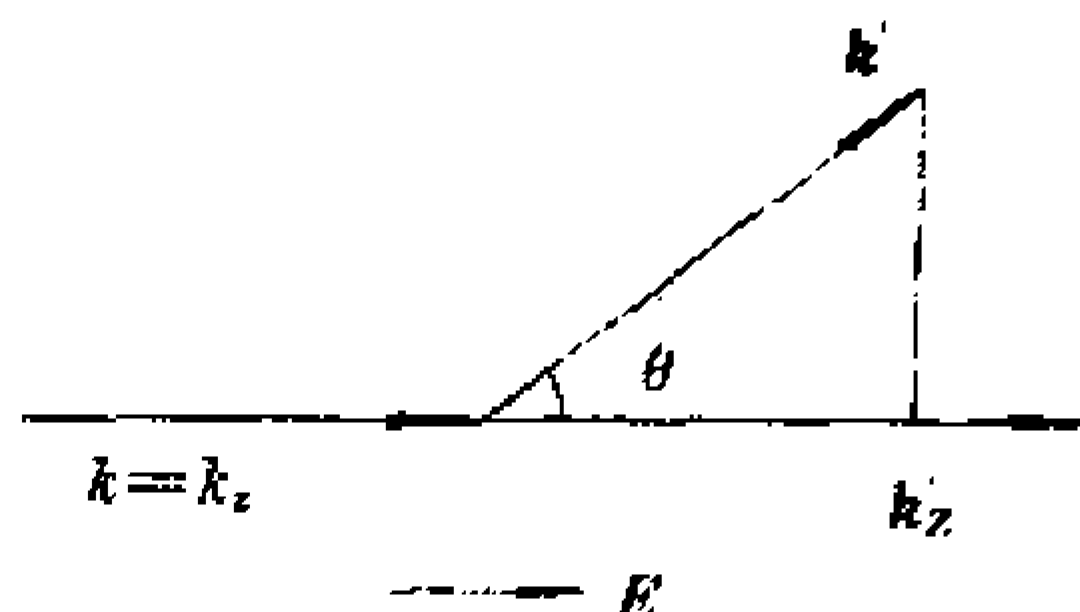


图 6-7　弹性散射过程中沿电场方向电子动量的改变

$$\frac{v}{\tau}=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{0}^{\pi}v(1-\cos\theta)P_{kk'}D(\varepsilon_F)\frac{\sin\theta}{2}d\theta dE'_k \quad (6-50)$$

式中 $D(\varepsilon_F)$表示在费米能级处某个自旋方向的(向上的或向下的)电子状态密度：

$$D(\varepsilon_F)=\frac{3}{2}\left(\frac{N/2}{\varepsilon_F}\right) \quad (6-51)$$

注意到$|\boldsymbol{k}'|=|\boldsymbol{k}|=k_F$, $\boldsymbol{q}=\boldsymbol{k}'-\boldsymbol{k}$，有

$$q=2k_F\sin\frac{\theta}{2} \quad (6-52)$$

$$\varepsilon_F=\frac{\hbar^2}{2m}k_F^2 \quad (6-53)$$

从(6—49)至(6—53)诸式，就可得到

$$\frac{1}{\tau}=\frac{1}{4\pi}\frac{m\Omega}{(\hbar k_F)^3}\int_0^{2k_F}a(q)|u(q)|^2q^3dq \quad (6-54)$$

式中 Ω 是原子体积. 再将(6—54)代入(6—44)式，得到简单液态金属电阻率的表达式为

$$\begin{aligned}\rho&=\frac{3\pi\Omega}{4e^2\hbar v_F^2k_F^4}\int_0^{2k_F}a(q)|u(q)|^2q^3dq\\&=\frac{3\pi\Omega m^2}{4e^2\hbar^3k_F^2}\int_0^2a(q)|u(q)|^2x^3dx \quad \left(x=\frac{q}{k_F}\right)\end{aligned} \quad (6-55)$$

上式就是熟知的 Ziman 公式. 原则上说，对于液态的非过渡金属，只要结构因数 $a(q)$和赝势形状因子 $u(q)$的值准确可靠，按(6—55)式算得的电阻率和实验数据就符合得很好(参见程序 6-3 LQMRE)

6.2.2 液态二元合金电阻率的齐曼-费柏(Ziman-Faber)理论

令此液态二元合金的两组元为 A 和 B，其平均有效价电子数和平均原子体积为

$$Z=C_AZ_A+C_BZ_B \quad (6-56)$$

$$\Omega=C_A\Omega_A+C_B\Omega_B \quad (6-57)$$

由此可得到费米波矢 k_F：

$$k_F^3 = \frac{3\pi^2 z}{\Omega} = \frac{3\pi^2(C_A Z_A + C_B Z_B)}{C_A\Omega_A + C_B\Omega_B} \qquad (6-58)$$

与液态金属的赝势矩阵元(6－47)式相对应，液态二元合金的赝势矩阵元及其平方是：

$$\langle k + q|W(r)|k\rangle = C_A S_A W_A(q) + C_B S_B W_B(q) \quad (6-59)$$

$$|\langle k + q|W(r)|k\rangle|^2 = \frac{1}{N}[C_A S_{AA} W_A^2(q) + C_B S_{BB} W_B^2(q) + 2(C_A C_B)^{1/2} S_{AB} W_A(q) W_B(q)] \quad (6-60)$$

式中的 S_{AA}、S_{AB}和 S_{BB}，就是§2.3中的阿希克洛夫-朗瑞斯(Achcroft-Langreth)偏结构因数 S_{11}，S_{12}，S_{22}。

与液态金属电阻率的(6—55)式相对应，液态二元合金的电阻率为

$$\rho = \frac{3\pi m^2\Omega}{4e^2\hbar^3 k_F^2}\int_0^2[C_A S_{AA} W_A^2 + C_B S_{BB} W_B^2 + 2(C_A C_B)^{1/2} S_{AB} W_A W_B]x^3 dx \quad (x = \frac{q}{k_F}) \quad (6-61)$$

Ziman-Faber 将偏结构因数表示为 $a_{AA}(q)$、$a_{BB}(q)$、$a_{AB}(q)$，它们与 Achcroft-Langreth 偏结构因数的变换关系是：

$$\begin{cases} a_{AA}(q) = [S_{AA}(q) - C_B]/C_A \\ a_{BB}(q) = [S_{BB}(q) - C_B]/C_B \\ a_{AB}(q) = \dfrac{S_{AB}}{(C_A \cdot C_B)^{1/2}} + 1 \end{cases} \qquad (6-62)$$

以此式代入(6－61)式，得到

$$\rho = \frac{3\pi m^2\Omega}{4e^2\hbar^3 k_F^2}\int_0^2[C_A C_B|W_A - W_B|^2 + C_A^2 W_A^2 a_{AA} + C_B^2 W_B^2 a_{AB} + 2C_A C_B W_A W_B a_{AB}]x^3 dx \quad (x = \frac{q}{k_F}) \qquad (6-63)$$

引入平均结构因数$\overline{a(q)}$：

$$\overline{a(q)} = \frac{C_A^2W_A^2a_{AA} + 2C_AC_BW_AW_Ba_{AB} + C_B^2W_B^2a_{BB}}{C_A^2W_A^2 + 2C_AC_BW_AW_B + C_A^2W_B^2}$$

(6 − 64)

将(6－64)式代入(6－63)式，得到

$$\rho = \rho' + \rho'' \qquad (6-65)$$

式中

$$\rho' = \frac{3\pi m^2\Omega}{4e^2\hbar^3k_F^2}\int_0^2 [C_AW_A^2 + C_BW_B^2]\,\overline{a(q)}x^3dx \qquad (6-66a)$$

$$\rho'' = \frac{3\pi m^2\Omega}{4e^2\hbar^3k_F^2}\int_0^2 C_AC_B|W_A - W_B|^2[1 - \overline{a(q)}]x^3dx$$

(6 − 66b)

图 6-8 给出了按公式(6－61)用程序 6-4 LBARE 计算的在100℃时的液态二元合金 Na-K 的电阻率与钾的原子数浓度的关系. 计算时采用硬球模型(参见 § 2-3)和线性局域赝势. 该赝势与赫恩-阿巴留可夫(Heine-Abarenkov)模型赝势相比，不同之处是

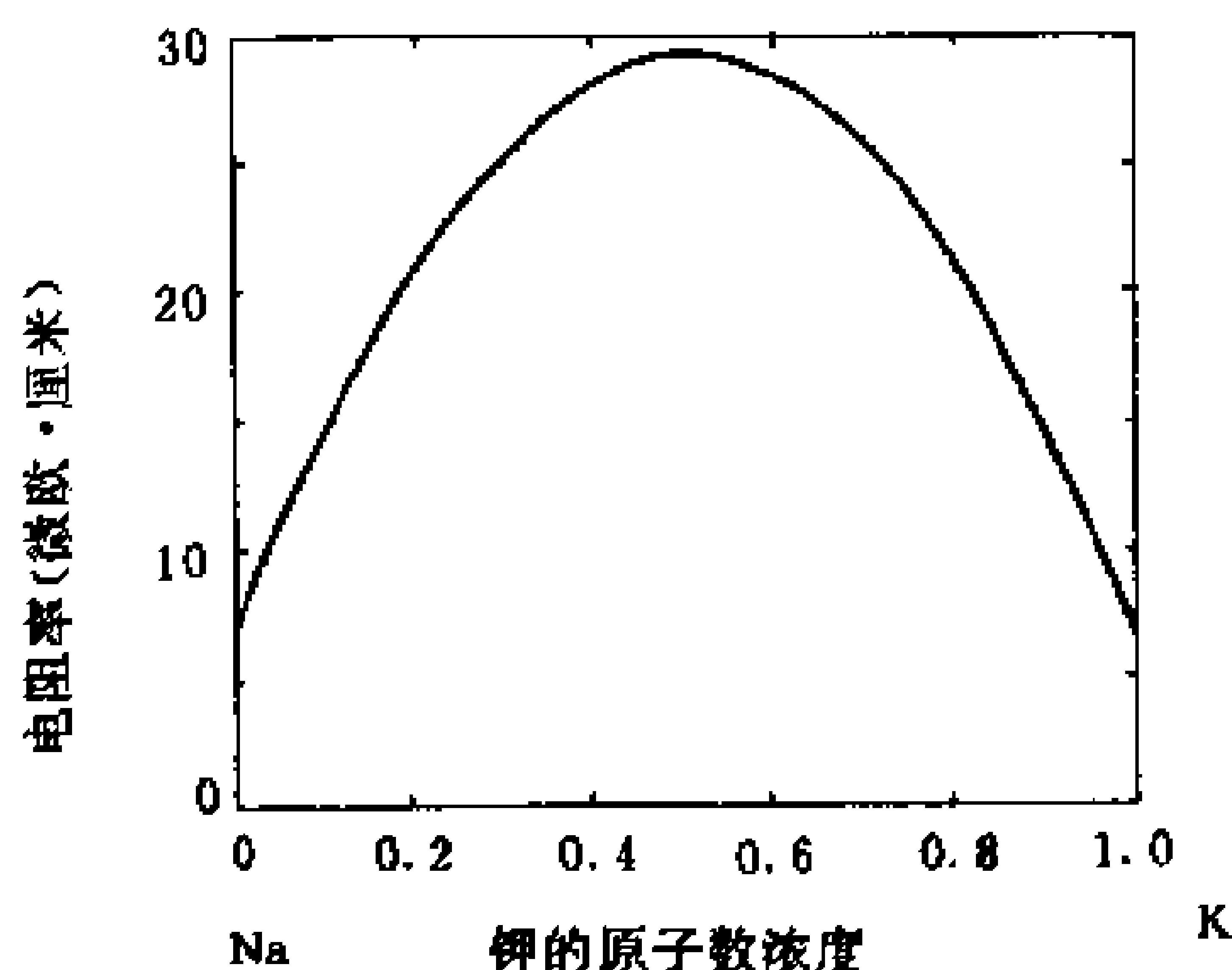


图 6-8 液态二元合金 Na-K 在 100℃时的电阻率与合金中钾的原子数浓度的关系

在离子芯半径 R_M 以内是线性的，即

$$U(r)=\begin{cases}-pr & (r<R_M)\\ -\dfrac{eZ}{r} & (r\geqslant R_M)\end{cases} \tag{6-67}$$

式中的常数 p 由 $r=R_M$ 处的连续性条件确定：$p=\dfrac{2Z}{R_M^2}$. 由此得到未考虑周围电子和其它离子的屏蔽效应的裸离子赝势形状因子为

$$W^b(q)=-\frac{8\pi Ze^2}{\Omega R_M q^2}\left[\sin(qR_M)-\frac{1-\cos(qR_M)}{R_M q}\right] \tag{6-68}$$

该势用于钠的声子谱和一些金属的弹性性质的计算中取得了与实验符合很好的结果，考虑了屏蔽效应后，赝势形状因子为

$$W(q)=\frac{W^b(q)}{\varepsilon(q)} \tag{6-69}$$

式中 $\varepsilon(q)$ 为屏蔽介电函数. 哈特里(Hartree)介电函数是被广泛采用的一个，它具有如下形式

$$\begin{cases}\varepsilon(q)=1+\dfrac{1}{2\pi k_F\eta^2}\left(\dfrac{1-\eta^2}{2\eta}\ln\left|\dfrac{1+\eta}{1-\eta}\right|+1\right)\\ \eta=\dfrac{q}{2k_F}\end{cases} \tag{6-70}$$

从图 6-8 可见，液态合金的电阻率总是高于相应的纯液态金属的电阻率，对于 Na-K 这种两组元性质相近的液态合金，在原子浓度约为 50%处电阻率达到极大值. 如果认为组元成分改变时，液态合金中一种组元的原子被另一种组元的原子所取代，将(6－64)式表示的$\overline{a(q)}$看作此液态合金的平均结构因数，将 $C_AW_A^2+C_BW_B^2$ 看作平均的赝势形状因子的平方，则以(6－66a)式表示的 ρ' 描述了合金电阻率随成分改变的“线性”部分，它从一纯组元的电阻率“线性”地变到另一纯组元的电阻率. 而以(6－66b)式表示的 ρ''给出了两组元赝势形状因子的差异产生的额外电阻率，这是两种具有不同离子势的原子随机分布使在其中行进的电子遭受更强的散射造成的. ρ''的积分式中含有 C_AC_B 的因子，这导致在 $C_A\simeq$

C_h 时 ρ''出现极大值.这就是图 6-8 上液态二元合金 Na-K 的电阻率在中间浓度附近出现了极大值的原因.

程序 6-3　液态金属电阻率的计算

一、程序名:LQMRE

二、功能

输入赝势参数(价电子数目和离子芯半径)以及硬球模型参数(原子体积和硬球直径参数),采用 Ziman 理论计算液态金属的电阻率.

三、原理

1. 采用硬球模型,按照(2－119)式计算液态金属的结构因数 $a(q)$.

2. 采用模型赝势,按照(6－68)式计算裸离子赝势形状因子 $W^b(q)$,又按照(6－70)式计算屏蔽介电函数 $\epsilon(q)$.从(6－69)式得到计入屏蔽的形状因子 $W(q)$.

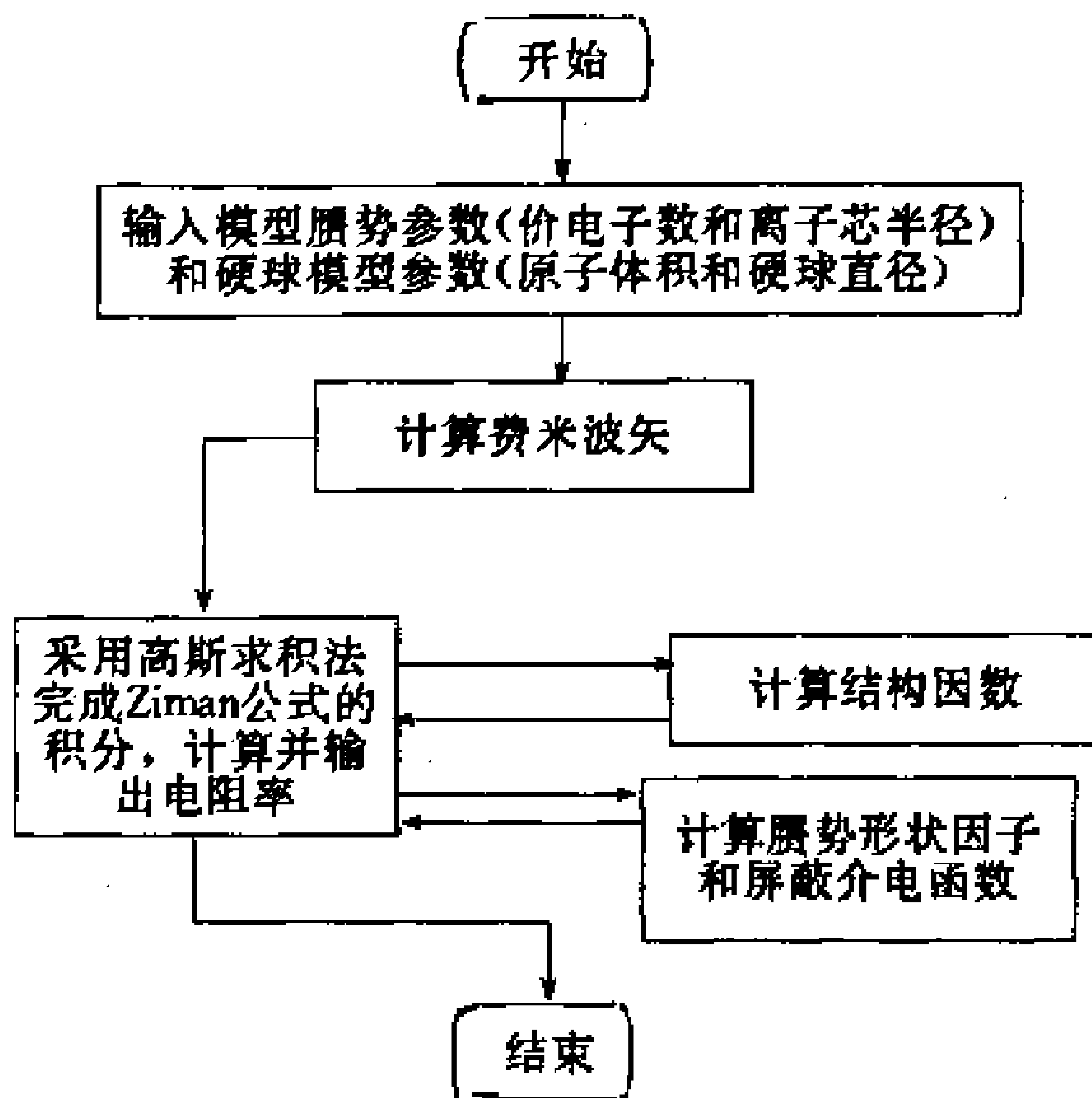
3. 按照 Ziman 公式(6－55)式计算液态金属的电阻率.式中的积分采用高斯求积法计算.

四、流程图 6－3

五、变量说明

* 为输入变量;＋为输出变量.

Z*,RM*:模型赝势参量.分别是有效价电子数和离子芯半径,后者的单位为Å.



流程图6－3

OMEGA*,SIGMA*:硬球模型参量.分别是平均每原子体积(单位:Å^3)和硬球直径(单位:Å).

AKF$^+$,Q,X:分别是费米波矢 k_F,波矢 q 和 q/k_F.波矢的单位为 2πBohr^{-1}

A(X):结构因数.

W(X):在程序运行的前后相继表示裸离子的和计入屏蔽效应的赝势形状因子.单位:Ryd.

EPS(X):屏蔽介电函数.

R^+:电阻率.单位:微欧姆·厘米.

六、子程序和外部函数说明

1. GAUSS(A,B,N,F,G)

采用高斯求积法计算积分的子程序.A 和 B 分别是积分的下限和上限;N 是所取的勒让德(Legendre)多项式的阶数,本程序中

取 N＝16；F(x)是被积函数；G 是输出的积分值. 高斯公式是 $\int_{-1}^{1} f(x)dx = \sum_{i=1}^{n} w_i f(x_i)$，式中 x_i 是 Legendre 多项式 $p_n(x)$ 的第 i 个零点的位置，相应的权重因子 $w_i = \frac{2}{(1-x_i^2)}[p_n^1(x_i)]^2$. 当积分项取任意值时，有 $\int_a^b f(y)dy = \frac{b-a}{2}\sum_{i=1}^{n} w_i f(y_i)$，式中 $y_i = \left(\frac{b-a}{2}\right)x_i + \left(\frac{b+a}{2}\right)$.

2. F(X)

计算被积函数 $f(x)$的外部函数，x 是自变量的值，$x=q/k_F$.

3. A(X)

采用硬球模型计算结构因数 $a(q)$的外部函数，$x=q/k_F$.

4. W(X)

计算裸离子赝势形状因子 $W^b(q)$ 的外部函数. 此处采用的是离子芯内为线性势的修正的 Heine-Abarenkov 模型赝势. $x=q/k_F$.

5. EPS(X)

计算屏蔽介电函数的外部函数，此处采用哈特里介电函数. $x=q/k_F$.

七、计算实例

计算液态金属钠和钾在 100℃的电导率. 所用的赝势参数取自 C. M. Kachhava 和 K. S. Sharma 在 J. Phys. F 10(1980)827 计算金属压缩率和声子谱时用的模型赝势参数；硬球模型参数取自 S. Wang 和 S. K. Lai 在 J. Phys. F 10(1980)2717 从赝势出发计算结构参数所得到的硬球模型参数. 对于液态金属钠和钾分别取 $Z=1,1$；$R_M=1.28$ Å，1.70 Å；$\Omega=41.1$ Å，79.1 Å^3 和 $\sigma=3.35$ Å，4.12 Å. 算得的液态金属钠和钾的电阻率分别是 6.4 和 7.3 微欧姆·厘米.

本程序运行时，采用人机对话方式，按屏幕提示以自由格式键入输入数据．运行结果除在屏幕上显示外，还生成如 OUT 的输出文件记录输入数据和输出结果备查．

运行指令：LQMRE OUT

八、源程序：LQMRE·FOR

```
                    PROGRAM LQMRE
      COMMON PI,Z,RM,OMEGA,SIGMA,AKF
      EXTERNAL F
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      PI=3.14159265
      WRITE(*,10)
10    FORMAT(' INPUT DATA:'/3X,
     /         'Z,RM,OMEGA,SIGMA = '\)
      READ(*,*) Z,RM,OMEGA,SIGMA
      WRITE(6,20)
20    FORMAT(5X,'* * * *   INPUT DATA   * * * *')
      WRITE(6,30) Z,RM,OMEGA,SIGMA
30    FORMAT(/' Z=',F4.1,', RM=',F6.3,', OMEGA='
     /         ,F7.3,', SIGMA=',F6.3)
      RM=RM/0.529
      OMEGA=OMEGA/0.529**3
      SIGMA=SIGMA/0.529
      WRITE(6,40)
      WRITE(*,40)
40    FORMAT(/,5X,'* * * *   OUTPUT DATA   * * * *'/)
      AKF=(3.0*PI*PI*Z/OMEGA)**(1.0/3.0)
      WRITE(6,50) AKF
      WRITE(*,50) AKF
50    FORMAT(' FERMI WAVEVECTOR: AKF =',F7.3,
     /         '*6.283/Bohr')
      CALL GAUSS(0.0,2.0,16,F,G)
      C=12.79*OMEGA/AKF**2
      R=G*C
      WRITE(6,60) R
      WRITE(*,60) R
```

```
60    FORMAT(' RESISTIVITY:'8X,'R =',F7.3,
     /             ' Ohm.cm/10* *6')
      STOP
      END
         SUBROUTINE GAUSS(A,B,N,F,G)
      DIMENSION A1(16),T(16)
      DATA A1/0.02715246,0.06225352,0.09515851,
     /0.12462897,0.14959599,0.16915652,0.18260342
     /        ,0.18945061,0.18945061,0.18260342
     /        ,0.16915652,0.14959599,0.12462897
     /        ,0.09515851,0.06225353,0.02715246/
      DATA T/-0.98940094,-0.94457502,-0.86563120,
     /        -0.7554044,-0.61787624,-0.45801678,
     /        -0.28160355,-0.09501251,0.09501251,
     /0.28160355,0.45801678,0.61787624,0.75540441
     /        ,0.86563120,0.94457502,0.98940094/
      H=0.5*(B-A)
      G=0.0
      DO 10 I=1,N
      X=0.5*((B-A)*T(I)+(A+B))
10    G=G+A1(I)*F(X)
      G=G*H
      RETURN
      END
         FUNCTION F(X)
      F=X* *3*W(X)* *2*A(X)/EPS(X)* *2
      RETURN
      END
         FUNCTION A(X)
      COMMON PI,Z,RM,OMEGA,SIGMA,AKF
      Q=X*AKF
      D=SIGMA
      ET=PI*D* *3/(OMEGA*6.0)
      ALPHA=(1.0+2.0*ET)* *2/(1.0-ET)* *4
      BETA=-6.0*ET*(1.0+0.5*ET)* *2/(1.0-ET)* *4
      GAMA=0.5*ET*ALPHA
      FACT=4.0*PI*D* *2/Q
      QD=Q*D
```

```
      F1=SIN(QD)/QD-COS(QD)
      F2=2. *SIN(QD)-QD*COS(QD)+2. *(COS(QD)-1.)/QD
      F3=4. *SIN(QD)-QD*COS(QD)-12. *(2. *SIN(QD)
     /     -QD*COS(QD)+2. *(COS(QD)-1.)/QD)/QD**2
      S=FACT*(ALPHA*F1/QD+BETA*F2/QD**2
     /          +GAMA*F3/QD**2)
      A=1.0/(1.0+S/OMEGA)RETURN
      END
        FUNCTION W(X)
      COMMON PI,Z,RM,OMEGA,SIGMA,AKF
      Q=X*AKF
      QRM=Q*RM
      CS=COS(QRM)
      SN=SIN(QRM)
      Q3RO=Q**3*RM*OMEGA
      W=-16.E0*3.14159265*Z*(SN-(1.-CS)/QRM)/Q3RO
      RETURN
      END
        FUNCTION EPS(X)
      COMMON PI,Z,RM,OMEGA,SIGMA,AKF
      E=X/2.0
      EP=1.0+((1.0-E*E)/(2.0*E))
     /     *ALOG(ABS((1.0+E)/(1.0-E)))
      EPS=1.0+EP/(2.0*PI*AKF*E*E)
      RETURN
      END
```

程序 6-4　液态二元合金电阻率的计算

一、程序名:LBARE

二、功能

输入赝势参数(有效价电子数目和离子芯半径)、硬球模型参数(原子体积和硬球直径)以及欲计算的原子浓度范围(上、下限和

步长). 采用 Ziman-Faber 理论计算液态二元合金的电阻率和费米能级处的状态密度.

三、原理

1. 根据(6－56)至(6－58)式分别计算对于某一浓度的液态二元合金的平均有效价电子数 Z、原子体积 Ω 和费米波矢 k_F.

2. 根据电子状态密度公式(6－51),并考虑两种自旋状态,计算在费米能级处的电子状态密度 $D(\varepsilon_F)$.

3. 采用硬球模型,按照(2－136)式计算偏结构因数 $S_{11}(q)$, $S_{22}(q)$ 和 $S_{12}(q)$.

4. 采用模型赝势,按照(6－68)式计算裸离子赝势形状因子 $W^b(q)$,又按照(6－70)式计算屏蔽介电函数 $\varepsilon(q)$,从(6－69)式得到计入屏蔽的形状因子 $W(q)$.

5. 按照 Ziman-Faber 公式(6－61)式计算液态二元合金的电阻率,式中的积分采用高斯求积法计算.

四、流程图 6－4

五、变量说明

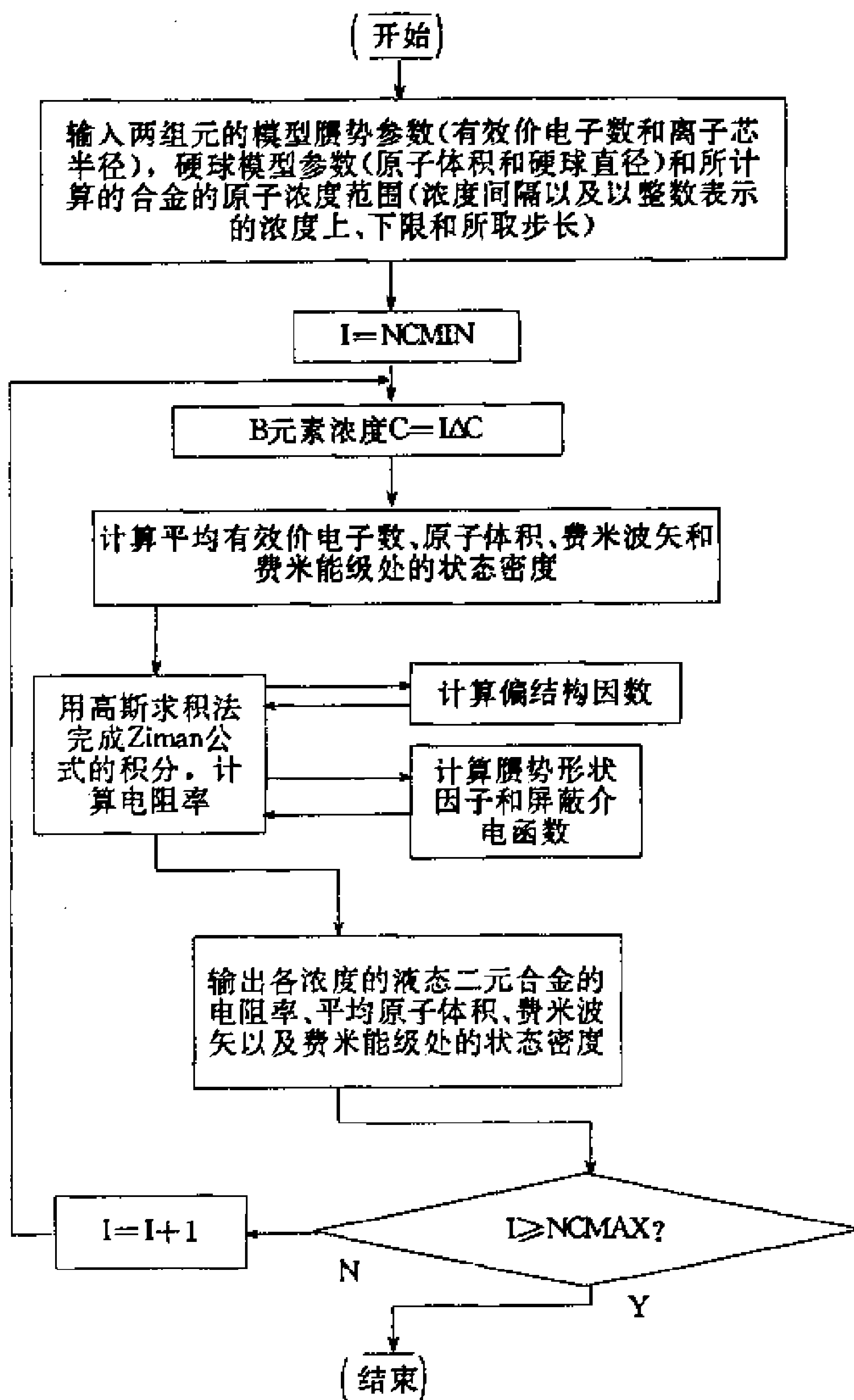
* 为输入变量;＋为输出变量

Z_1^*, Z_2^*, Z_3^+:分别是 A-B 合金中 A,B 两种元素的有效价电子数目 Z_1,Z_2 和平均有效价电子数目 Z.

RM1*, RM2*:分别是 A,B 两种元素的离子芯半径参数 RM1 和 RM2. 单位:Å.

OMEGA1*、OMEGA2*、OMEGA+:分别是 A,B 两种元素的原子体积 Ω_1,Ω_2 和平均原子体积 Ω. 输入的 Ω_1 和 Ω_2 的单位为 Å^3,输出的 Ω 的单位为 Bohr^3.

SIGMA1*、SIGMA2*:分别是表示 A,B 两种元素原子的硬球直



流程图6－4

径参数 σ_1 和 σ_2. 单位：Å.

AKF$^+$,Q,X:分别是平均费米波矢 k_F,波矢 q 和 q/k_F. 波矢的单位

是 2πBohr^{-1}.

C$^+$,DC*:A-B 合金中 B 元素的原子数浓度 C 和计算时所取浓度的变化间隔 ΔC.

NC$^+$、NCMIN*、NCMAX*、NCSTEP*:计算时所取合金不同配比的组数 N_C,以及计算时表征 B 元素的原子数浓度的下限 C_{min},上限 C_{max}和所取步长的相应整数. $C=I\Delta C$,I 取从 NCMIN 到 NCMAX,步长为 NCSTEP.

S 11,S 22,S 12:用硬球模型计算的偏结构因数 S_{11},S_{22}和 S_{12}.

W:赝势形状因子. 单位:Ryd.

EPS:屏蔽介电函数 $\epsilon(q)$.

ANEF$^+$:费米能级处的电子状态密度 $D(\epsilon_F)$.

R^+:电阻率. 单位:微欧姆·厘米.

六、子程序和外部函数说明

1. GAUSS(A,B,N,F,G)

采用高斯求积法计算积分的子程序,详细说明参见程序 6-3 LQMRE.

2. F(X)

计算被积函数 $f(x)$的外部函数. x 是自变量的值,$x=q/k_F$.

3. W(Z,OMEGA,AKF,X,RM)

计算裸离子赝势形状因子 $W^b(q)$的外部函数,此处采用的是离子芯内为线性势的修正的 Heine-Abarenkov 模型赝势. $x=q/k_F$.

4. EPS(AKF,X)

计算屏蔽介电函数的外部函数,此处采用 Hartree 介电函数,$x=q/k_F$.

5. SIJ(C,OMEGA,AKF,SIGMA1,SIGMA2,X,S_{11},S_{22},S_{12})

计算偏结构因数 S_{11},S_{22}和 S_{12}的子程序,$x=q/k_F$.

6. CII(A,BETA,GAMA,ETA,QSIGMA)

类似于程序 2-5 LBASTF 中的外部函数 ANNICII，是计算 $n_i c_{ii}(q\sigma_i)$，$i=1,2$ 的外部函数，为子程序 SIJ 调用，A 是 SIJ 中算出的量.

7. CIJ(A，ALPHA，QSIGMA，C，ETA，BETA12，GAMA1，GAMA12)

类似于程序 2-5 LBASTF 中的外部函数 ANNC12，是计算 $(n_1 n_2)^{1/2}C_{12}(q\sigma)$的外部函数，为子程序 SIJ 调用. ALPHA $=\sigma_1/\sigma_2$；A，BETA12 和 GAMA12 是 SIJ 中算出的量.

七、计算实例

计算液态二元合金 Na-K 在 100℃的电导率，合金成分从纯钠到纯钾取 20 个成分($N_C=20$)，相继两成分相差 0.05 的原子浓度. 所用赝势参数和硬球模型参数皆同于程序 6-3 LQMRE 所用的参数. 输入参数为 $Z_1=1$，$Z_2=1$，$R_{M1}=1.28$ Å，$R_{M2}=1.70$ Å，$\Omega_1=41.1$ Å^3，$\Omega_2=79.1$ Å^3，$\sigma_1=3.35$ Å，$\sigma_2=4.12$ Å，$\Delta C=0.05$，NCMIN=0，NCMAX=20 和 NCSTEP=1. 计算结果示于图 6-8.

本程序运行时，采用人机对话方式，按屏幕提示以自由格式键入输入数据. 运行结果除在屏幕上显示外，还生成一个如 OUT 的输出文件贮存输入和输出数据备查. 此外还自动生成一个输出数据文件 LBRDATA，供在屏幕上绘图用. 绘图程序参见程序 7-2 PLTCV2.

运行指令：LBARE OUT

八、源程序：LBARE·FOR

```
                PROGRAM LBARE
      COMMON/C1/ C,Z,AKF,Z1,Z2,RM1,RM2
      COMMON/C2/ OMEGA,OMEGA1,OMEGA2,SIGMA1,SIGMA2
      EXTERNAL F
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      OPEN(10,FILE='LBRDATA',STATUS='NEW')
```

```
      WRITE( * ,10)
10    FORMAT(' INPUT DATA: '/
     /  3X,'Z1,Z2,RM1,RM2                 = '\)
      READ( * , * ) Z1,Z2,RM1,RM2
      WRITE( * ,20)
20    FORMAT(3X,'OMEGA1,OMEGA2,SIGMA1,SIGMA2 = '\)
      READ( * , * ) OMEGA1,OMEGA2,SIGMA1,SIGMA2
      WRITE( * ,30)
30    FORMAT(3X,'DC,NCMIN,NCMAX,NCSTEP        = '\)
      READ( * , * ) DC,NCMIN,NCMAX,NCSTEP
      WRITE(6,40)
40    FORMAT(/,12X,' * * * *   INPUT DATA   * * * *')
      WRITE(6,50) Z1,Z2,RM1,RM2,OMEGA1,OMEGA2,
     /                               SIGMA1,SIGMA2
50    FORMAT(/,5X,'Z1=',F6.3,8X,'Z2=',F6.3,8X,
     /  'RM1=',F6.3,7X,'RM2=',F6.3/' OMEGA1=',
     / F7.3,3X,'OMEGA2=',F7.3,4X,'SIGMA1=',
     / F7.3,3X,'SIGMA2=',F7.3)
      WRITE(6,60) DC,NCMIN,NCMAX,NCSTEP
60    FORMAT(5X,'DC=',F6.3,5X,'NCMIN=',I2,10X,
     /            'NCMAX=',I3,7X,'NCSTEP=',I2)
      WRITE( * ,70)
      WRITE(6,70)
70    FORMAT(/,12X,' * * * *   OUTPUT DATA   * * * *')
      RMI=RM1/0.529
      RM2=RM2/0.529
      OMEGA1=OMEGA1/0.529 * * 3
      OMEGA2=OMEGA2/0.529 * * 3
      SIGMA1=SIGMA1/0.529
      SIGMA2=SIGMA2/0.529
      NC=NCMAX-NCMIN+1
      WRITE(10,'(1X,I5)') NC
      WRITE( * ,80)
      WRITE(6,80)
```

```
80     FORMAT(/,4X,'C',6X,'Z',8X,'R',6X,'AKF',
     /          4X,'OMEGA',5X,'N(EF)')
       DO 90 I=NCMIN,NCMAX,NCSTEP
       C=DC * FLOAT(I)
       Z=(1.0-C) * Z1+Z2 * C
       OMEGA=(1.E0-C) * OMEGA1+C * OMEGA2
       AKF=(3.0 * 3.14159265 * * 2 * Z/OMEGA) * * (1.0/3.0)
       ANEF=3 * Z/(2 * AKF * * 2 * OMEGA)
       CALL GAUSS(0.0,2.0,16,F,R)
       CFACT=12.79 * OMEGA/AKF * * 2
       R=CFACT * R
       WRITE( * ,100) C,Z,R,AKF,OMEGA,ANEF
       WRITE(6,100) C,Z,R,AKF,OMEGA,ANEF
       WRITE(10,100) C,R
90     CONTINUE
100    FORMAT(1X,F5.2,1X,F7.3,1X,F9.3,1X,F6.3,
     /          F10.3,F7.3)
       CLOSE(6)
       CLOSE(10)
       STOP
       END
         SUBROUTINE GAUSS(A,B,N,F,G)
       DIMENSION A1(16),T(16)
       DATA A1/0.02715246,0.06225352,0.09515851,
     /0.12462897,0.14959599,0.16915652,0.18260342
     /      ,0.18945061,0.18945061,0.18260342
     /      ,0.16915652,0.14959599,0.12462897
     /      ,0.09515851,0.06225353,0.02715246/
       DATA T/-0.98940094,-0.94457502,-0.86563120,
     /      -0.7554044,-0.61787624,-0.45801678,
     /      -0.28160355,-0.09501251,0.09501251,
     /0.28160355,0.45801678,0.61787624,0.75540441
     /      ,0.86563120,0.94457502,0.98940094/
       H=0.5 * (B-A)
```

```
      G=0.0
      DO 10 I=1,N
      X=0.5*((B-A)*T(I)+(A+B))
10    G=G+A1(I)*F(X)
      G=G*H
      RETURN
      END
        FUNCTION F(X)
      COMMON/C1/ C,Z,AKF,Z1,Z2,RM1,RM2
      COMMON/C2/ OMEGA,OMEGA1,OMEGA2,SIGMA1,SIGMA2
      W1=W(Z1,OMEGA,AKF,X,RM1)
      W2=W(Z2,OMEGA,AKF,X,RM2)
      E=EPS(AKF,X)
      W1=W1/E
      W2=W2/E
      CALL SIJ(C,OMEGA,AKF,SIGMA1,SIGMA2,
     /            X,S11,S22,S12)
      F1=S11*(1.0-C)*W1*W1
      F2=S22*C*W2*W2
      F3=2.0*S12*W1*W2*SQRT(C*(1.0-C))
      F=(F1+F2+F3)*X**3
      RETURN
      END
        FUNCTION W(Z,OMEGA,AKF,X,RM)
      Q=X*AKF
      QRM=Q*RM
      CS=COS(QRM)
      SN=SIN(QRM)
      Q3RO=Q**3*RM*OMEGA
      W=-16.0*3.14159265*Z*(SN-(1.-CS)/QRM)/Q3RO
      RETURN
      END
        FUNCTION EPS(AKF,X)
      E=X/2.0
```

```
      EP=1.0+((1.0-E*E)/(2.0*E))
     /      *ALOG(ABS((1.0+E)/(1.0-E)))
      EPS=1.0+EP/(2.0*3.14159265*AKF*E*E)
      RETURN
      END
        SUBROUTINE SIJ (C,OMEGA,AKF,SIGMA1,SIGMA2
     /                  ,X,S11,S22,S12)
      PI=3.14159265
      ALPHA=SIGMA1/SIGMA2
      ETAA=PI*((1.0-C)*SIGMA1**3
     /       +C*SIGMA2**3)/(6.0*OMEGA)
      Y=X*AKF*SIGMA2
      AL3=ALPHA**3
      CA=(1.0-C)*AL3
      CD=CA+C
      ETA1=CA*ETAA/CD
      ETA2=C*ETAA/CD
      ALJ=(ETA1+AL3*ETA2)*(1.0+2.0*ETAA)
      ALK=1.0+ETAA+ETAA*ETAA
      ALM=(1.0-ALPHA)**2
      ALN=1.0+ETA1+ALPHA*(1.0+ETA2)
      T1=ALK*(ETA1+AL3*ETA2)-3.*ETA1*ETA2*ALM*ALN
      T2=ALK+ALJ-3.0*ALM*ETA2*(ALN+ETA1)
      T3=AL3*ALK+ALJ-3.*ETA1*ALM*(ALN+ETA2*ALPHA)
      E3=1.0/((1.0-ETAA)**3)
      E4=E3/(1.0-ETAA)
      T4=3.0*E4*T1
      A1=T2*E3+T4
      A2=(T3*E3+T4)/AL3
      EH=1.0+0.5*ETAA
      E2=1.0/((1.0-ETAA)**2)
      G11=(EH+1.5*ETA2*(ALPHA-1.0))*E2
      G22=(EH+1.5*ETA1*(1.0/ALPHA-1.0))*E2
      G12=(EH+1.5*(1.0-ALPHA)*(ETA1-ETA2)
```

```
/          /(1.0+ALPHA)) * E2
 AP2=(1.0+ALPHA) * * 2
 BETA1=-6.0 * (ETA1 * G11 * G11
/                 +0.25 * ETA2 * AP2 * ALPHA * G12 * G12)
 BETA2=-6.0 * (ETA2 * G22 * G22
/                 +0.25 * ETA1 * AP2 * G12 * G12/AL3)
 BETA12=-3.0 * ALPHA * (1.0+ALPHA) *
/          (ETA1 * G11/(ALPHA * * 2)+ETA2 * G22) * G12
 GAMA1=(ETA1 * A1+AL3 * ETA2 * A2) * 0.5
 GAMA12=2.0 * GAMA1 * (1.0-ALPHA)/ALPHA
 AY=ALPHA * Y
 C11=CII(A1,BETA1,GAMA1,ETA1,AY)
 GL=GAMA1/AL3
 C22=CII(A2,BETA2,GL,ETA2,Y)
 C12=CIJ(A1,ALPHA,Y,C,ETAA,BETA12,GAMA1,GAMA12)
 D1=1.E0-C11
 D2=1.E0-C22
 D12=C12 * C12
 D=D1 * D2-D12
 S11=D2/D
 S22=D1/D
 S12=C12/D
 RETURN
 END
   FUNCTION CII(A,BETA,GAMA,ETA,QSIGMA)
 Y2=QSIGMA * QSIGMA
 Y3=Y2 * QSIGMA
 Y4=Y3 * QSIGMA
 S=SIN(QSIGMA)
 C=COS(QSIGMA)
 P=A * (S-QSIGMA * C)+BETA * (2.0 * QSIGMA * S
/  -(Y2-2.0) * C-2.0)/QSIGMA
 Q=GAMA * ((4.0 * Y3-24.0 * QSIGMA) * S
/  -(Y4-12.0 * Y2+24.0) * C+24.0)/Y3
```

```
      CIJ=-24.0*ETA*(P+Q)/Y3
      RETURN
      END
        FUNCTION CIJ(A,ALPHA,QSIGMA,C,ETA,
     /                 BETA12,GAMA1,GAMA12)
      AP3=ALPHA**3
      AL=1.0-ALPHA
      Y1=ALPHA*QSIGMA
      Y2=Y1*Y1
      Y3=Y2*Y1
      Y4=Y3*Y1
      YL=0.50*QSIGMA*AL
      S1=SIN(Y1)
      C1=COS(Y1)
      SL=SIN(YL)
      CL=COS(YL)
      FF=SQRT(C*(1.0-C))*AP3/(C+(1.0-C)*AP3)
      P1=BETA12*(2.0*Y1*C1+(Y2-2.0)*S1)
      P2=GAMA12 *((3.0*Y2-6.)*C1
     /            +(Y3-6.0*Y1)*S1+6.)/Y1
      P3=GAMA1*((4.0*Y3-24.0*Y1)*C1
     /            +(Y4-12.0*Y2+24.0)*S1)/Y2
      T2=SL*(P1+P2+P3)/Y4
      Q1=BETA12*(2.0*Y1*S1-(Y2-2.0)*C1-2.0)
      Q2=GAMA12*((3.0*Y2-6.0)*S1-(Y3-6.0*Y1)*C1)/Y1
      Q3=GAMA1*((4.0*Y3-24.0*Y1)*S1
     /            -(Y4-12.0*Y2+24.0)*C1+24.0)/Y2
      T3=CL*(Q1+Q2+Q3)/Y4
      ALY=2.0*ALPHA*Y1
      R1=CL*((S1-Y1*C1)/Y2-AL*C1/ALY)
      R2=SL*((C1+Y1*S1)/Y2+AL*S1/ALY)
      T4=A*(R1+R2)/Y1
      CIJ=-24.0*ETA*FF*(T2+T3+T4)
      RETURN
```

END

参考文献

[1] 方俊鑫,陆栋主编,固体物理学(下册),上海科技出版社,1981.

[2] A. H. Morrish, The Physical Principles of magnetism, John Wiley & Sons Ltd. ,New York,1965.

[3] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 5th edition, John Wiley & Sons, Inc. ,New York,1976.

[4] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics, Holt, Rinehart and Winston Inc. ,New York,1976.

[5] S. Wang, S, K, Lai, J. Phys, F 10(1980) 2717.

[6] J. M. Ziman, Principles of the Theory of Solids, Cambridge at the Univ. Press, 1964.

[7] 下地光雄著,郭淦钦译,液态金属,科学出版社,1987.

[8] 李正中著,固体理论,高等教育出版社,1985.

[9] 杨建清编著,计算物理讲义,第八章.

[10] 忻新泉编著,计算机在化学中的应用,第六章,南京大学出版社,1986.

第七章　计算机绘曲线、等值线和疏密度图以及过程的动态图形显示

计算机既是一种强有力的计算工具，又是一种功能广泛的实验仪器. 它既可以进行快速、准确的运算，解决复杂的计算问题，又可以根据事物发展的规律，按照给定的条件将事物发展、演变的过程快速、准确地"实验"出来.

计算结果往往以数据形式输出，但在许多情况下，以图形输出则更为明了、简洁. 例如能带计算结果通常都绘制成能带曲线图. 固体电子密度分布的计算结果通常都绘制成疏密度图和等值线图. 本章给出了固体物理研究中常用的数据的图形表示方法，如绘曲线图、等值线图和疏密度图. 本书中许多计算程序算得的结果所绘出的图形，都是用这些绘图程序绘制的.

在计算机实验(模拟)等工作中，往往要将物理过程的进展情况即时地输出，本章提供的计算机图形显示程序是为此设置的. 本书中研究在外力作用下固体中的位错线穿越无规障碍点的阵列的运动过程；晶体中刃位错运动时原子组态变化过程；孤子的运动，呼吸子的运动和两孤子的碰撞过程，都是通过动态图形显示即时地输出在屏幕上，直观地看到位错线如何运动，一个个原子如何挪动位置，以及两孤子相碰后随即弹开的生动形象.

我们是按程序简单、明了、操作方便、通用性强的原则编制这些绘图程序的. 它们可用于固体物理学科的研究，也可广泛用于其它学科的研究工作.

§7.1 计算机绘制二维曲线图

在许多情况下，以曲线图的形式表示计算结果则既简明又能突出特点.计算机图形输出方式有屏幕显示、在打印机或绘图仪上绘制等.

现在已发展了一些二维、三维绘图软件包.美国 Golden 公司开发的 GRAPHER 和 SURFER 就是常用于科技资料微机绘图的软件包.GRAPHER 是二维高级绘图软件包，可绘制二维曲线图.它可将一条或多条曲线绘制在同一幅图上；$x-y$ 轴可以是线性-线性、线性-对数、对数-线性、对数-对数方式的任一种；图可旋转或缩放；轴上标出刻度；图上可以加标题和文字说明.SURFER 是三维高级绘图软件包，可绘等值线图，三维曲面图.曲面图可以用正交投影或透射投影方式，可以倾斜和旋转任意角度，带有多种字符库，可以对图形加以标题，对轴和图作详细标志.上述两个软件包可以在具有硬盘和图形显示(彩色、单色均可)的 IBM－PC，XT，AT 及兼容机上运行.此两软件包的功能较齐全，花一定时间熟悉其原理和操作后，可绘出好的图形.

我们编制了简单的画二维曲线的 FORTRAN 程序 7-1 PLTCV1 和 BASIC 程序 7-2 PLTCV2.使用它们，可以在 IBM－PC 系列微机和兼容机上绘制二维曲线图.可将一条或多条曲线绘制于同一幅图上，可在 x，y 轴上皆标出刻度，附上数字.由于程序简短，在硬盘或软盘上皆可运行，操作简便，效率高.通过这两个程序，可以了解用 FORTRAN 语言和 BASIC 语言绘图的原理以及基本程序结构.下面按数据文件制备、图框设计、在屏幕上绘图和在打印机上输出图形几个方面分述.

一、数据文件的制备

由于绘曲线图所用的数据很多，故先将数据制备成文件，作

为绘图程序的输入文件. 文件中的数据应按自变量 X 从小到大的顺序排列. 对于 FORTRAN 程序 7-1 PLTCV1，如果需要，程序用插值法将其生成自变量为等步长的较密的数据. 步长取屏幕上横向相邻两光点之间的距离，故所绘图形的质量（光滑性）取决于屏幕的分辨率. 由于 BASIC 程序是逐句编译和执行的，这使运算费时很长，故对于 BASIC 程序 7-2 PLTCV2 只能将输入文件中的数据绘图，如要求进行插值补点，则需调用专作插值补点的 FORTRAN 程序 7-3 PRCDAT，将经 PRCDAT 处理后输出的文件作为 PLTCV2 的输入数据文件即可.

PLTCV1 和 PLTCV2 的输入文件中数据排列顺序皆是 NX，(X(J)，(Y(I，J)，I=1，NCV)，J=1，NX)，NX 是自变量 X 的个数，NCV 是对应于每一个自变量 X(J)所给出的函数值 Y 的个数，也就是可绘曲线的条数.

二、确定图框的边界和标尺

曲线绘在由纵横坐标轴围成的并附有标尺的图框内. 为了确定图框的边界，程序在读取输入数据文件后，即查找自变量 X 及函数值 Y 的最小、最大值并显示在屏幕上，用户可参考它们选取合适的值作为横轴左右边界和纵轴的下、上边界. 两轴上标尺刻度的位置决定于输入的标尺将横轴和纵轴等分的段数 IXSCL 和 IYSCL，它们皆为整数，取值时应注意使两轴上标尺刻度的步长 DXSTP = (XMAX − XMIN)/IXSCL 和 DYSTP = (YMAX − YMIN)/IYSTEP 为整数或只有一、两位的简单小数.

三、在屏幕上绘图

绘图前，应将屏幕的显示模式转换到图形显示模式. 在 FORTRAN程序 7-1 PLTCV1 中是调用汇编子程序 SCREEN 来实现的；而在 BASIC 程序 7-2 PLTCV2 中，是用 SCREEN 命令完成的. 为了在屏幕上显示和消除光点，PLTCV1 调用了相应的子

程序 PLOT，而 PLTCV2 采用画点命令 PSET，消除点命令 PRESET，画线命令 LINE，还有画圆或弧的命令 CIRCLE. 本书中，FORTRAN 程序 DPPLT，DSLMOV，EDGDSL，PLTCV1 和 SOLITN 中皆采用了有关绘图的汇编子程序，在程序 7-7 SOLITN 的子程序说明中，对这些汇编子程序作了详细说明. 程序 7-2 PLTCV2 中采用的 BASIC 作图命令，放在该程序说明中详述.

四、将屏幕上图形从打印机输出

运行 BASIC 程序 7-2 PLTCV2 在屏幕上绘出的图形，只要同时按下键盘上的 Shift 键和 Prtsc 键，就可在打印机上输出. 此项工作需要得到 GRAPHICS・COM 文件的支持，故在进入 BASIC 状态(即键入 BASICA 命令)之前，应先键入 GRAPHICS 命令. 如果未预先键入 GRAPHICS 命令，则显示在屏上的图形不能在打印机上打印出来.

程序 7-1　绘二维曲线的 FORTRAN 程序

一、程序名：PLTCV1

二、功能

输入一组自变量 x_j 和相应的函数值 $y_i(x_j)$ $(i=1, N, j=1, NX)$，在屏幕上绘出相应的 NCV 条曲线(NCV≤N). 如果要求所绘曲线是光滑连续的，程序将调用插值子程序，生成自变量为等步长的数据组，进行插值补点后再绘曲线.

三、原理

1. 调用内部函数 AMIN1 和 AMAX1 确定自变量和函数值的

最小、最大值，并显示在屏幕上.

2. 输入 X 和 Y 轴的放大倍数后，屏上显示上述最小、最大值乘上放大倍数后的值，据此选取坐标图框的横轴的左、右边界和纵轴的上、下边界，以及图框的横轴和纵轴被标尺刻度等分的段数.

3. 调用 SCREEN，转换到屏幕的图形显示模式. 调用 PLOT，在屏幕上绘图框、标尺刻度以及曲线.

4. 以上是以输入的原始数据直接画图. 如果原始数据点过少，且不均匀，在部分点之间间隔较大，则绘出的曲线是由一些分离的点组成. 为了绘出连续的曲线，可要求作插值补点，此时程序自动地将自变数取为从 IXMIN 到 IXMAX，步长为 1 的数组，用插值法计算相应各点的函数值，再以此新自变量和函数值数组绘图.

四、流程图 7－1

五、变量说明

* 为输入变量；* * 为从输入文件读取的输入变量；＋为输出变量.

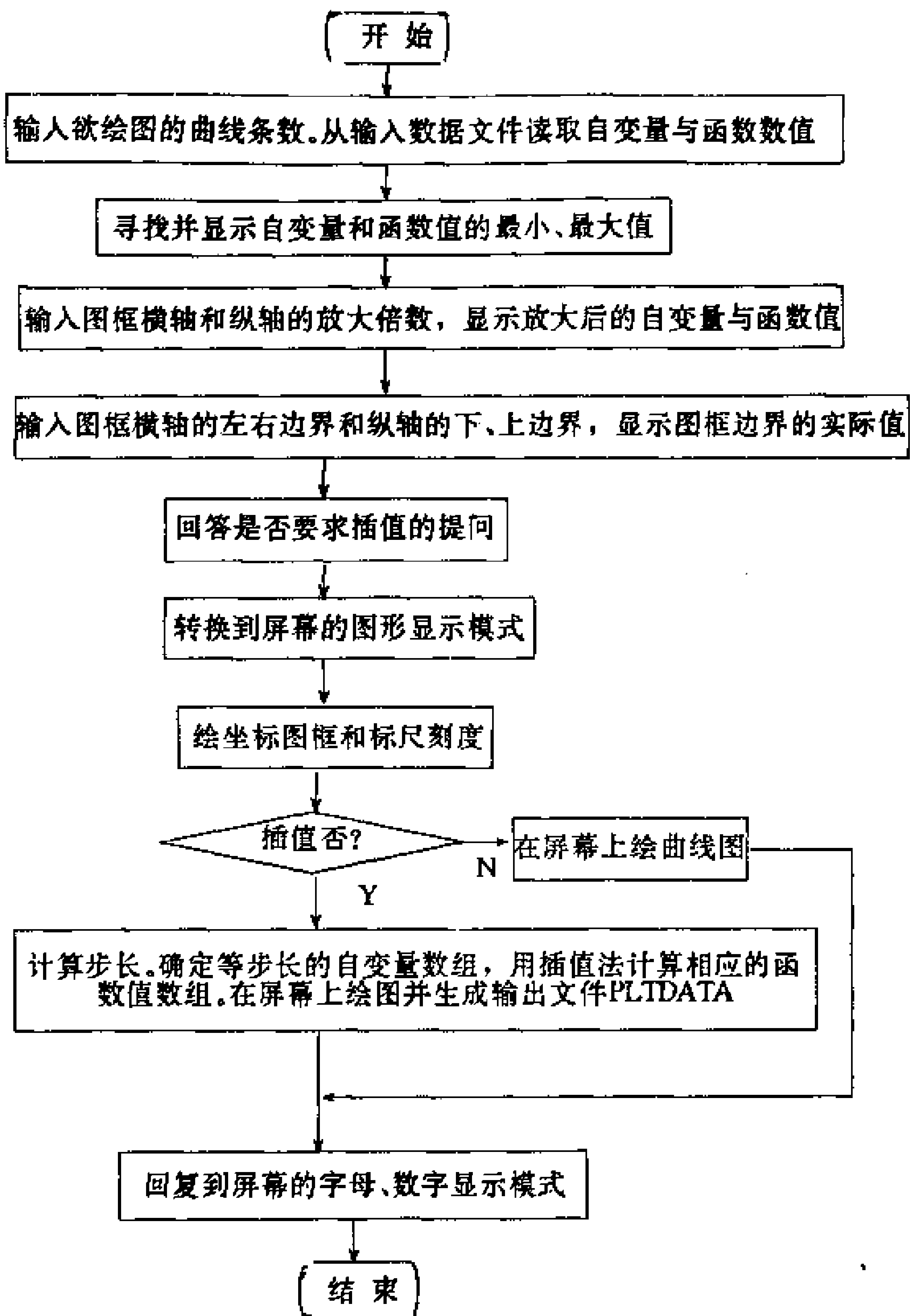
NCV*，N：分别为欲绘曲线的条数和输入文件提供的数据可绘曲线的条数. 如 NCV<N，则只绘输入文件中前 NCV 条曲线.

NX**：输入文件中自变量 X 数组中数据的个数.

X(J)**，Y(I，J)**：I＝1，N，J＝1，NX. 分别为输入文件中的自变量数组和函数值数组. 要求自变量数组的数据按从小到大的顺序排列.

IXAMP*，IYAMP*：分别为 X 和 Y 值的放大倍数，一般情况下，可取 IXAMP＝100，IYAMP＝100 或 150.

XMIN＋，XMAX＋，YMIN＋，YMAX＋：在屏幕上共出现三次，第一次为输入的自变量和函数值的最小值和最大值；第二



流程图7－1

次为乘以放大倍数后的值；第三次是所绘坐标图框的横轴的左、右边界和纵轴的下、上边界的实际值.

IXMIN*, IXMAX*, IYMIN*, IYMAX*：选取的坐标框图横轴的左、右边界和纵轴的下、上边界. 一般是将屏上显示的乘以放大倍数后的 XMIN, …, YMAX 值取简单整数即得. 同时也应参考屏上显示的自变量和函数值的最小、最大值，使边界处的实际值为简单数. 为简便起见，常将 XMIN, YMIN 取为零.

IXSCL*, IYSCL*：分别为标尺将框图的横轴和纵轴等分的段数. 其选取原则是使步长 DXSTP 与 DYSTEP 为整数或只有一、两位的简单小数.

DXSTP+, DYSTP+：分别是框图的横轴和纵轴上标尺刻度的步长. DXSTP = (IXMAX − IXMIN)/IXSCL, DYSTP = (IYMAX − IYMIN)/IYSCL. 此处 IXMIN …… IYMAX 为屏幕上第三次显示的图框边界的实际值.

YN*：插值控制参数. 字符型变量. YN = Y，要求插值补点；YN ≠ Y，不要求插值补点，绘出原始曲线.

DX, NXP+：分别为作插值时取的自变量 X 的步长和自变量数组中数据的个数.

XP(J)+, YP(I, J)+：I = 1, NCV, J = 1, NXP. 分别为作插值时生成的等步长的自变量数值和经插值得到的相应的函数值数组.

六、子程序说明

1. LGINT(N, MM, X, Y, A, Z)

拉格朗日插值子程序. 详细说明参见程序 2-3 RDF.

2. SCREEN(IC), PLOT(IX, IY, IC)

分别是选择屏幕显示模式和在屏幕上画点的汇编子程序. 详细说明参见程序 7-7 SOLITN.

七、计算实例

以绘液态钠在五个不同温度的结构因数曲线($a-q$ 图)为例．可取运行程序 2-4 LQMSTF 得到的输出数据文件 LQDATA 作本绘图程序的输入文件．此文件的数据排列顺序是 NQ,(Q(J),(A(I,J)+(I-1),I=1,5),J=1,NQ),NQ 为自变量 Q 值的个数．因为函数 a 的值在 0 至 2.7 之间，对于每一个温度，$a-q$ 曲线在 1 附近振荡．为了使五条曲线不致混杂，数据文件 LQDATA 中函数值 $a(T,q)$ 已按温度从高到低的顺序依次上移了 $\Delta a=1$，使高温曲线在下面，低温曲线在上面，分离开来．其它参量可取 N=5，XAMP=100,YAMP=150,IXMIN=0,IXMAX=600,IYMIN=0,IYMAX=900,IXSCL=12,IYSCL=12,YN=Y．程序运行后，在屏幕上以不同颜色绘出五个不同温度的液态钠的结构因数曲线(见图 2-12)．对于第 I 条曲线，I=1,4,7 时为绿色，I=2,5,8 时为红色，I=3,6,9 时为白色．如果将 YN 取 N 时，则不作插值补点，直接按 LQDATA 中的数据绘曲线(原始曲线)，由于没有插值补点，所得曲线由不连续的点组成．

本程序除从输入文件(如本例中的 LQDATA)读入欲绘曲线的自变量和函数值外，其它输入参量皆用人机对话方式按屏幕提示以自由格式键入．

程序运行后，还生成一个如 OUT 的输出文件备查，它记录了输入数据中自变量与函数值的最小、最大值，坐标图框的横轴的左、右边界和纵轴的下、上边界，以及横轴和纵轴上标尺刻度的步长．如要求插值补点，程序还自动生成一个输出数据文件 PLTDATA，数据排列顺序是：NXP,(XP(J),(YP(I,J),I=1,NVC),J=1,NXP)，可供程序 7-2 PLTCV2 直接绘图和经打印机输出．

运行指令：PLTCV1 LQDATA OUT

八、输入文件

LQDATA(以绘五个温度的液态 Na 的结构因数曲线为例)

```
   56
  .50    .028   1.034   2.041   3.052   4.061
  .80    .040   1.048   2.057   3.074   4.086
 1.10    .069   1.083   2.099   3.126   4.146
 1.20    .088   1.105   2.126   3.160   4.184
 1.40    .159   1.190   2.226   3.281   4.319
 1.50    .230   1.274   2.322   3.395   4.442
 1.60    .352   1.415   2.481   3.575   4.632
 1.65    .447   1.522   2.598   3.702   4.761
 1.70    .577   1.666   2.752   3.861   4.917
 1.75    .758   1.860   2.952   4.054   5.100
 1.80   1.010   2.117   3.203   4.280   5.304
 1.85   1.351   2.444   3.500   4.523   5.512
 1.90   1.781   2.819   3.811   4.751   5.697
 1.95   2.239   3.172   4.074   4.921   5.826
 2.00   2.579   3.393   4.216   4.996   5.878
 2.05   2.651   3.406   4.201   4.968   5.850
 2.10   2.456   3.236   4.058   4.861   5.760
 2.15   2.128   2.975   3.850   4.709   5.636
 2.20   1.791   2.705   3.631   4.545   5.499
 2.25   1.504   2.466   3.432   4.390   5.366
 2.30   1.276   2.269   3.262   4.252   5.246
 2.35   1.100   2.113   3.123   4.135   5.141
 2.45    .865   1.895   2.923   3.958   4.978
 2.60    .684   1.720   2.755   3.800   4.827
 2.65    .652   1.688   2.723   3.769   4.796
 2.70    .629   1.665   2.699   3.745   4.772
 2.80    .606   1.641   2.674   3.718   4.744
 2.85    .605   1.639   2.671   3.714   4.739
```

2.90	.610	1.643	2.674	3.715	4.739
2.95	.620	1.652	2.682	3.720	4.743
3.00	.636	1.666	2.695	3.731	4.752
3.10	.685	1.712	2.735	3.765	4.782
3.20	.758	1.778	2.796	3.816	4.828
3.40	.974	1.971	2.967	3.960	4.956
3.60	1.224	2.189	3.158	4.119	5.098
3.70	1.309	2.264	3.225	4.178	5.152
3.80	1.334	2.292	3.254	4.208	5.182
3.90	1.299	2.269	3.241	4.205	5.185
4.00	1.221	2.208	3.194	4.175	5.163
4.10	1.127	2.129	3.129	4.126	5.123
4.20	1.036	2.048	3.058	4.069	5.074
4.30	.958	1.977	2.994	4.014	5.024
4.50	.858	1.881	2.901	3.928	4.943
4.60	.835	1.856	2.876	3.902	4.917
4.70	.829	1.847	2.864	3.887	4.901
4.80	.837	1.852	2.866	3.884	4.895
4.90	.860	1.869	2.879	3.892	4.900
5.00	.895	1.899	2.902	3.908	4.913
5.20	.991	1.981	2.973	3.964	4.959
5.40	1.090	2.069	3.052	4.030	5.018
5.60	1.139	2.120	3.102	4.079	5.065
5.80	1.113	2.107	3.099	4.088	5.079
6.00	1.040	2.047	3.052	4.057	5.057
6.20	.965	1.979	2.992	4.007	5.015
6.40	.918	1.933	2.946	3.964	4.974
6.60	.909	1.918	2.928	3.941	4.950

九、源程序 PLTCV1.FOR

```
                    PROGRAM PLTCV1
  DIMENSION IY(9),YY(9),X(600),Y(9,600),
 /                XP(600),YP(9,600),Y1(600)
```

```
      CHARACTER YN
      OPEN(1,FILE=' ',STATUS='OLD')
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      OPEN(10,FILE='PLTDATA',STATUS='NEW')
      WRITE( * ,' ('' INPUT THE NUMBER OF CURVES:''
     /          ,'' NCV = ''\)')
      READ( * , * ) NCV
      J=0
      READ(1, * ) NX
10    READ(1, * ,END=30) XX,(YY(I),I=1,NCV)
      J=J+1
      X(J)=XX
      DO 20 I=1,NCV
20    Y(I,J)=YY(I)
      GO TO 10
30    CONTINUE
      NX=J
      XMIN=X(1)
      XMAX=X(NX)
      YMIN=Y(1,1)
      YMAX=Y(1,1)
      DO 40 I=1,NCV
      DO 40 J=1,NX
      YMIN=AMIN1(YMIN,Y(I,J))
40    YMAX=AMAX1(YMAX,Y(I,J))
      WRITE( * ,50) XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
      WRITE(6,50) XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
50    FORMAT (' VALUES OF INPUT DATA: XMIN,XMAX'
     /          ,',YMIN,YMAX = ',4(F6.2,',',1X))
      WRITE( * ,'('' INPUT THE AMPLIFICATIONS FOR''
     /          ,'' X & Y : IXAMP,IYAMP = ''\)')
      READ( * , * ) IXAMP,IYAMP
      XMIN=FLOAT(IXAMP) * XMIN
      XMAX=FLOAT(IXAMP) * XMAX
      YMIN=FLOAT(IYAMP) * YMIN
      YMAX=FLOAT(IYAMP) * YMAX
      WRITE( * ,60) XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
60    FORMAT(' AMPLIFICATIVE VALUES: XMIN,XMAX,'
```

```
     / ,'YMIN,YMAX = ',F5.1,',',2(F6.1,','),F7.1)
      WRITE(*,'(" INPUT VALUES: IXMIN,IXMAX,",
     /"IYMIN,IYMAX = "\)')
      READ(*,*) IXMIN,IXMAX,IYMIN,IYMAX
      GO TO 80
70    WRITE (*,'(" (IXMAX-IXMIN)/IXSCL OR (IYMAX"
     /        ,"-IYMIN)/IYSCL IS NOT INTEGER ! ")')
80    WRITE(*,'(" INPUT SCALES OF X & Y AXIS: "
     /        ,"IXSCL,IYSCL = "\)')
      READ(*,*) IXSCL,IYSCL
      DXSTP=FLOAT(IXMAX-IXMIN)/FLOAT(IXSCL)
      DYSTP=FLOAT(IYMAX-IYMIN)/FLOAT(IYSCL)
      IDX=(IXMAX-IXMIN)/IXSCL
      IDY=(IYMAX-IYMIN)/IYSCL
      IF(FLOAT(IDX).NE.DXSTP.OR.
     /   FLOAT(IDY).NE.DYSTP) GO TO 70
      XMIN=FLOAT(IXMIN)/FLOAT(IXAMP)
      XMAX=FLOAT(IXMAX)/FLOAT(IXAMP)
      YMIN=FLOAT(IYMIN)/FLOAT(IYAMP)
      YMAX=FLOAT(IYMAX)/FLOAT(IYAMP)
      WRITE(*,90) XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
      WRITE(6,90) XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
90    FORMAT (' THE REAL VALUES: XMIN,XMAX,YMIN,'
     /          ,'YMAX = ',4(F6.2,',',1X))
      DXSTP=DXSTP/FLOAT(IXAMP)
      DYSTP=DYSTP/FLOAT(IYAMP)
      WRITE(*,100) DXSTP,DYSTP
      WRITE(6,100) DXSTP,DYSTP
100   FORMAT(' THE LENGTHS PER INTERVAL IN X & Y'
     / ,' AXIS: DXSTP,DYSTP = ',F6.2,',',1X,F6.2)
      WRITE(*,'(" DO THE DATA NEED TO ",
     /            "INTERPOLATE ? (Y/N) "\)')
      READ(*,'(A)') YN
      IF(YN.EQ.'Y'.OR.YN.EQ.'y') IYN=1
      PAUSE '  '
      IXMIN=100+IXAMP*IXMIN/(IDX*IXSCL)
      IXMAX=100+IXAMP*IXMAX/(IDX*IXSCL)
      IYMIN=180-IYAMP*IYMIN/(IDY*IYSCL)
```

```
      IYMAX=180-IYAMP * IYMAX/(IDY * IYSCL)
      CALL SCREEN(4)
      DO 110 I=IXMIN,IXMAX
      CALL PLOT(I,IYMAX,3)
110   CALL PLOT(I,IYMIN,3)
      DO 120 I=IYMAX,IYMIN
      CALL PLOT(IXMIN,I,3)
120   CALL PLOT(IXMAX,I,3)
      DO 130 I=1,IXSCL
      DO 130 J=1,5
      CALL PLOT(IXMIN+I * IXAMP/IXSCL,IYMAX+J,3)
130   CALL PLOT(IXMIN+I * IXAMP/IXSCL,IYMIN-J,3)
      DO 140 I=1,IYSCL
      DO 140 J=1,5
      CALL PLOT(IXMIN+J,IYMAX+I * IYAMP/IYSCL,3)
140   CALL PLOT(IXMAX-J,IYMIN-I * IYAMP/IYSCL,3)
      IF(IYN.NE.1) GO TO 210
      NX1=INT(FLOAT(IXAMP) * (X(NX)-X(1)))
      DX=(X(NX)-X(1))/FLOAT(NX1)
      DO 150 J=1,NX1
      XP(J)=X(1)+DX * FLOAT(J-1)
      IF(XP(J).LE.XMAX) GO TO 150
      NXP=J
      GO TO 160
150   CONTINUE
160   CONTINUE
      DO 180 J=1,NXP
      IX=100+INT(FLOAT(IXAMP) * XP(J)/(XMAX-XMIN))
      DO 180 I=1,NCV
      DO 170 L=1,NX
170   Y1(L)=Y(I,L)
      CALL LGINT(NX,4,X,Y1,XP(J),YP(I,J))
      IY(I)=180-INT(FLOAT(IYAMP) * YP(I,J)/
     /              (YMAX-YMIN))
      IC=I-I/3 * 3
      IF(I.EQ.3.OR.I.EQ.6.OR.I.EQ.9) IC=3
180   CALL PLOT(IX,IY(I),IC)
      WRITE(10,'(1X,I5)') NXP
```

```
      DO 190 J=1,NXP
190   WRITE(10,200) XP(J),(YP(I,J),I=1,NCV)
200   FORMAT(1X,F7.3,9F8.3)
      GO TO 240
210   DO 230 J=1,NX
      IF(X(J).LE.XMIN.OR.X(J).GT.XMAX) GO TO 230
      IX=100+INT(FLOAT(IXAMP) * X(J)/(XMAX-XMIN))
      DO 220 I=1,NCV
      IY(I)=180-INT(FLOAT(IYAMP) * Y(I,J)/(YMAX-YMIN))
      IC=I-I/3 * 3
      IF(I.EQ.3.OR.I.EQ.6.OR.I.EQ.9) IC=3
220   CALL PLOT(IX,IY(I),IC)
230   CONTINUE
240   PAUSE ' '
      CLOSE(6)
      CLOSE(10)
      CALL SCREEN(2)
      STOP
      END
        SUBROUTINE LGINT(N,MM,X,Y,XI,YI)
      DIMENSION X(N),Y(N)
      M=MM+MOD(MM,2)
      IF(M.GE.N) M=N-MOD(N,2)
      M1=M/2+2
      NL=1
      IF(XI.LT.X(M1-1)) GO TO 30
      M2=N-M/2
      NL=N-M+1
      IF(XI.GE.X(M2)) GO TO 30
      DO 10 L=M1,M2
10    IF((XI.LT.X(L)).AND.(XI.GE.X(L-1))) GOTO 20
20    NL=L-M/2
30    NH=NL+M-1
      YI=0.
      DO 50 I=NL,NH
      YI1=1.
      YI2=1.
      DO 40 J=NL,NH
```

```
      IF(J.EQ.I) GO TO 40
      YI1=YI1 * (XI-X(J))
      YI2=YI2 * (X(I)-X(J))
40    CONTINUE
50    YI=YI+Y(I) * YI1/YI2
      RETURN
      END
```

十、注意

如要求作插值，则在输入的数据文件中，函数值 y 随自变量的变化不应有很大的陡变，否则插值(LGINT)工作难以进行. 解决方法是删去这种奇异点，或者是在函数值变化很大处，插补一些点，使相邻两点的函数值变化减小.

程序 7-2　绘二维曲线的 BASIC 程序

一、程序名：PLTCV2

二、功能

输入一组自变量 x_j 以及相应的函数值 $y_i(x_j)$，($i=1,\mathrm{NCV}$，$j=1,\mathrm{NX}$)，在屏幕上绘出此 NCV 条曲线，并在打印机上将屏幕上的图形打印输出.

三、原理

1. 从输入数据文件读取自变量数组和函数值数组后，查找自变量和函数值的最小、最大值，并在屏幕上显示出来.

2. 参考上述数值，选取并输入坐标图框的横轴的左、右边界和纵轴的下、上边界，以及横轴和纵轴被标尺刻度等分的段数.

3. 用 SCREEN 命令转换到屏幕的高分辨显示模式.

4. 用 LINE 命令在屏幕上绘坐标图框，标尺刻度和曲线.

5. 采用微机的屏幕图形打印指令，将屏幕上的图形用打印机输出.

四、流程图 7－2

五、变量说明

* 为输入变量；* * 为从输入文件读取的输入变量；＋为输出变量.

NCV*：欲画曲线的条数. 与输入文件中提供的数据可画曲线的条数应相同.

NX**：输入文件中自变量数组中数据的个数.

X(J)**，Y(I,J)**：I＝1，NCV，J＝1，NX. 输入文件中的自变数数组和函数值数组. 要求自变量数组的数据按从小到大的顺序排列.

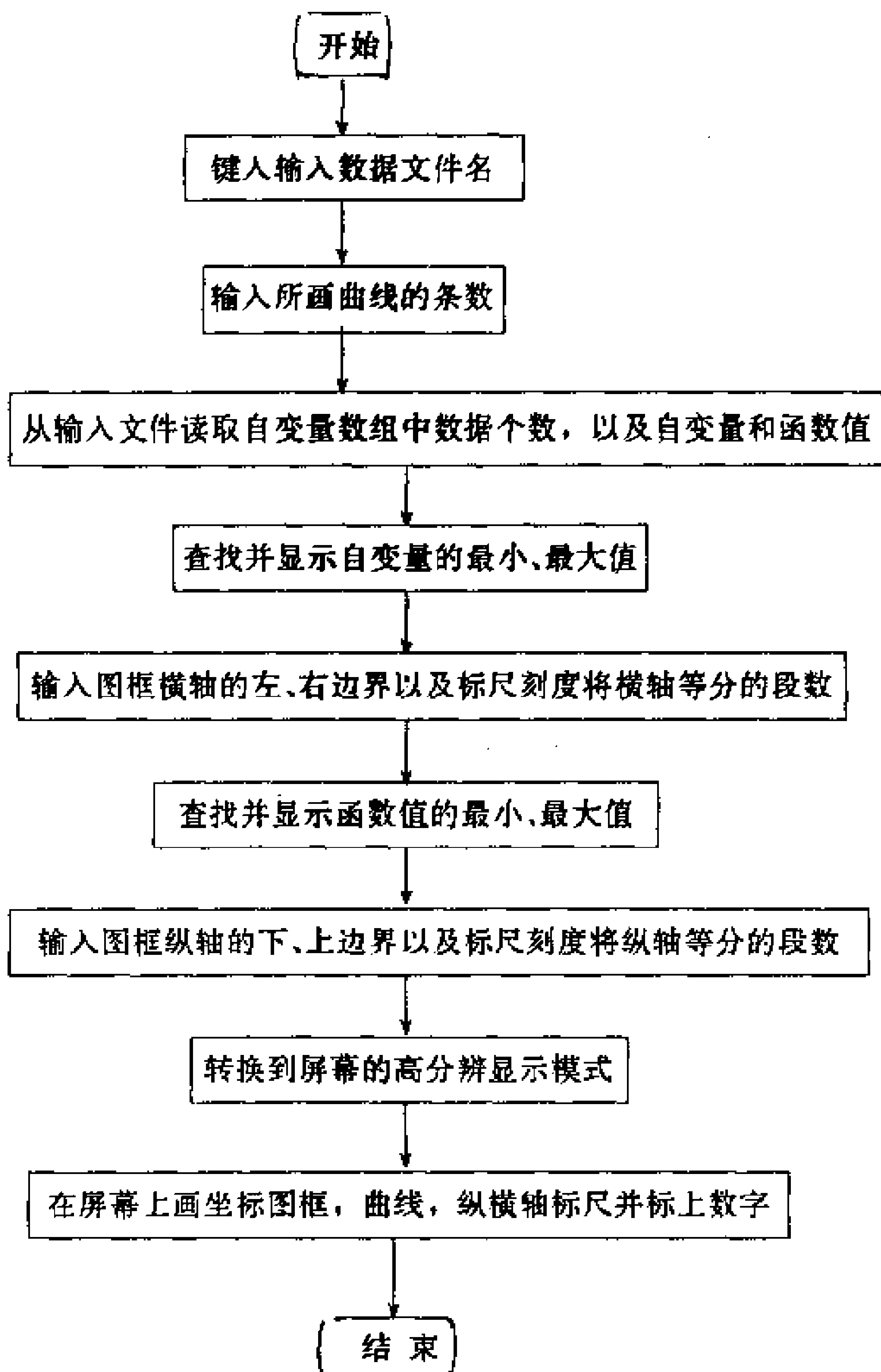
XMIN^{+*}，XMAX^{+*}，YMIN^{+*}，YMAX^{+*}：首先在屏幕上显示输入文件中自变量和函数值的最小、最大值. 随即要求输入坐标图框的横轴的左、右边界值和纵轴的下、上边界值. 后者应取整数或只有一、两位的简单小数.

IXSCL*，IYSCL*：图框的横轴和纵轴被标尺刻度等分的段数，为整数.

DXSTP^{+}，DYSTP^{+}：横轴和纵轴上标尺刻度的步长. 取 IXSCL 和 IYSCL 时，应注意使 DXSTP 和 DYSTP 的值为整数或只有一、两位的简单小数.

六、BASIC 的使用和作图命令

1. 欲在 IBM-PC 机上使用 BASIC 语言，首先必须在 DOS 系统下启用 BASIC・COM 和 BASICA・COM 文件，进入高级



流程图7—2

BASIC状态，才可调 BASIC 程序在屏幕上作图. 如果要将用 BASIC 程序在屏幕上绘制的图形从打印机输出，还必需预先启用 GRAHPICS・COM 文件，即在键入命令 BASICA 之前，先键入命

令 GRAHPICS.

2. 只有在微机上装有图形适配卡时，才能在屏幕上作图. 作图命令可直接写在 BASIC 程序中，常用的 BASIC 作图命令有：

1)屏幕状态选择命令 SCREEN,M,BST. M=0 为字符显示模式;M=1 为中分辨显示模式;M=2 为高分辨显示模式.

2)画点命令 PSET(X,Y)和清除点命令 PRESET(X,Y). 分别是在点(X,Y)处画点和清除点.

3)画线命令 LINE(X1,Y1)-(X2-Y2). 将两点(X1,Y1)和(X2,Y2)之间连线.

4)画圆或画弧命令 GIRCLE(X,Y),R,START,END. 以(X,Y)点为圆心,R 为半径画圆或弧. START 和 END 分别是弧的起点和终点.

七、计算实例

本程序采用运行其它程序得到的输出数据文件(如程序 7-3 PRCDAT,程序 7-1 PLTCV1,程序 2-3 PDF 等)或预先制备的类似数据文件作输入文件. 此文件的数据排列顺序是 NX,(X(J),(Y(I,J),I=1,NCV),J=1,NX),数据已按自变量从小到大的顺序排列.

本程序除从输入文件中读入欲绘曲线的条数,自变量和函数值外,其它输入参量皆用人机对话方式按屏幕提示键入.

本书中程序 2-3,2-4,2-5,4-1,5-1,5-2,5-3,6-1,6-4 的输出数据文件皆可用此程序绘图. 作为例子,将程序 4-1 LATDYN 生成的声子状态密度的输出文件 SSD 作输入数据文件,取 NCV=3, XMIN=0,XMAX=80,IXSCL=16,YMIN=0,YMAX=80, IYSCL=16. 程序运行后,在屏幕上绘出相应于低、中、高频正则模的三条声子状态密度曲线,并经打印机输出,结果示于图 4-13(*d*)和图 4-14(*d*).

又如:将程序 LQMSTF 的输出数据文件 LQDATA(此文件

已列于程序7-1 PLTCV1)作为本程序的输入文件绘制液态Na的结构因数曲线. 取NCV=5,XMIN=0,XMAX=7,IXSCL=7,YMIN=0,YMAX=6,IYSCL=6. 程序运行后,在屏幕上绘出在五个温度的液态Na的结构因数曲线. 经打印机输出的结果见图2-12.

运行指令:

1. GRAPHICS. 2. BASICA. 3. 出现OK后按F3键(这相当于键入LOAD"),然后键入绘图文件名PLTCV2. 4. 出现OK后按F2键(这相当于键入RUN),然后键入欲作图的数据文件名PLTDATA或LQDATA. 5. 根据屏幕提示,键入相应的数据,在屏幕上绘出图形. 6. 同时按Shift键和Prtsc键,将屏幕上显示的图形用打印机输出.

八、源程序PLTCV2・BAS

```
10 DIM X(600),Y(6,600),X1(600),Y1(6,600)
20 DIM A(600),AK(6),B$(6)
40 INPUT "INPUT THE NAME OF INPUT DATA FILE: ",A$
50 INPUT "INPUT THE NUMBER OF CURVES:  NCV = ",NCV
70 OPEN A$ FOR INPUT AS #1
90 INPUT #1,NX
100 FOR J=1 TO NX STEP 1
120 INPUT #1, X(J)
130 FOR I=1 TO NCV STEP 1
140 INPUT #1, Y(I,J)
150 NEXT I
160 NEXT J
180 CLOSE #1
200 XMAX=X(NX):XMIN=X(1)
210 YMAX=0!: YMIN=0!
220 FOR J=1 TO NX STEP 1
230 FOR I=1 TO NCV STEP 1
240 IF Y(I,J)>YMAX THEN YMAX=Y(I,J)
250 NEXT I
```

```
260 NEXT J
300 FOR J=1 TO\NX STEP 1
310 FOR I=1 TO NCV STEP 1
320 IF Y(I,J)<YMIN THEN YMIN=Y(I,J)
330 NEXT I
340 NEXT J
400 PRINT "xmin, xmax = ";XMIN;",";XMAX
420 INPUT "INPUT XMIN, XMAX =   ",XMIN,XMAX
440 INPUT "INPUT IXSCL = ",IXSCL
460 PRINT "ymin, ymax = ";YMIN;",";YMAX
480 INPUT "INPUT YMIN, YMAX = ",YMIN,YMAX
500 INPUT "INPUT IYSCL = ",IYSCL
510 IF IXSCL<>0 THEN GOTO 540
520 DXSTP=XMAX-XMIN
530 GOTO 560
540 DXSTP=(XMAX-XMIN)/IXSCL
560 DYSTP=(YMAX-YMIN)/IYSCL
580 PRINT "dxstp, dystp = ";DXSTP;",";DYSTP
600 INPUT "Press <Enter> to continue ",II
700 SCREEN 2'high reslution
710 CLS:KEY OFF
720 A01=150:A02=2:A03=540:A04=165
730 VIEW (A01,A02)-(A03,A04), ,1
740 WINDOW (XMIN,YMIN)-(XMAX,YMAX)
810 FOR I=1 TO NCV STEP 1
830 PSET (X(1),Y(I,1))
850 FOR J=1 TO NX STEP 1
870 LINE-(X(J),Y(I,J)),1
880 NEXT J
890 NEXT I
910 FOR J=YMAX-DYSTP TO YMIN+DYSTP STEP - DYSTP
930 FOR I=XMIN TO XMAX STEP 4 * (XMAX-XMIN)/(A03-A01)
950 PSET (I,J)
980 NEXT I
990 NEXT J
1000 DA=A04-A02
1020 FOR J=XMIN+DXSTP TO XMAX-DXSTP STEP DXSTP
1030 FOR I=YMAX TO YMIN STEP -2 * (YMAX-YMIN)/DA
```

```
1050 PSET (J,I)
1070 NEXT I
1080 NEXT J
1300 IF IXSCL=1 THEN GOTO 1410
1310 FOR I=0 TO (XMAX-XMIN)/DXSTP STEP 1
1330 DD=(A01+DXSTP*I*(A03-A01)/(XMAX-XMIN))/8
1350 LOCATE (INT(A04/8)+2),(INT(DD))
1370 PRINT (XMIN+I*DXSTP)
1390 NEXT I
1410 FOR I=0 TO (YMAX-YMIN)/DYSTP STEP 1
1430 X1=INT((A02+DYSTP*I*DA/(YMAX-YMIN))/8)+1
1450 X2=INT(A01/8)-LEN(STR$(YMAX-I*DYSTP))
1470 LOCATE X1,X2
1480 PRINT (YMAX-I*DYSTP)
1490 NEXT I
1500 IF IXSCL<>0 THEN GOTO 2000
1520 DATA 0.0,10.2,15.5,27.0,38.0,41.0
1540 FOR J=1 TO 6 STEP 1
1560 READ AK(J)
1580 NEXT J
1610 FOR J=2 TO 5 STEP 1
1620 FOR I=YMAX TO YMIN STEP -2*(YMAX-YMIN)/DA
1640 X1=(XMAX-XMIN)*AK(J)/41!  +XMIN
1660 PSET (X1,I)
1680 NEXT I
1690 NEXT J
1710 DATA "GAMMA","X","W","GAMMA","U","X"
1720 FOR I=1 TO 6 STEP 1
1740 READ B$(I)
1760 NEXT I
1780 PRINT TAB(18);B$(1);TAB(31);B$(2);TAB(38);B$(3);
1800 PRINT TAB(50);B$(4);TAB(64);B$(5);TAB(68);B$(6)
2000 END
```

九、注意

1. 此输入数据文件名不能带扩展名. 例如 PLTDATA 是可接

受的，而 LATDATA · DAT 是不可接受的.

2. 为了能用高级 BASIC 程序绘图，磁盘中必需有 BASICA · COM 文件. 为了能将屏幕上显示的图形用打印机输出，磁盘中还必需有 GRAPHICS · COM 文件.

3. PLTCV2 中标号为 1500 至 1800 共十七条语句是专为绘程序 5-2 PSPBND 的输出数据文件 ALBDAT 的能带图设置的. 当输入参量 IXSCL=0 时，这几条语句才起作用.

4. 屏幕上显示的图框大小可通过改变程序中的参量 A01，A02，A03 和 A04 来调整. A01 和 A03 分别表示左和右框边的位置，A02 和 A04 分别表示下和上框边的位置.

程序 7-3　为数据文件插值补点生成等间隔数据的程序

一、程序名：PRCDAT

二、功能

输入一组自变量 x_j 和相应的函数值 $y_i(x_j)$（$i=1,NCV,j=1,NX$），生成一组自变量等步长的新数组，用插值法生成相应的函数值新数组. 这些新数组构成的输出文件可作为绘图程序 7-2 PLTCV2 的输入数据文件.

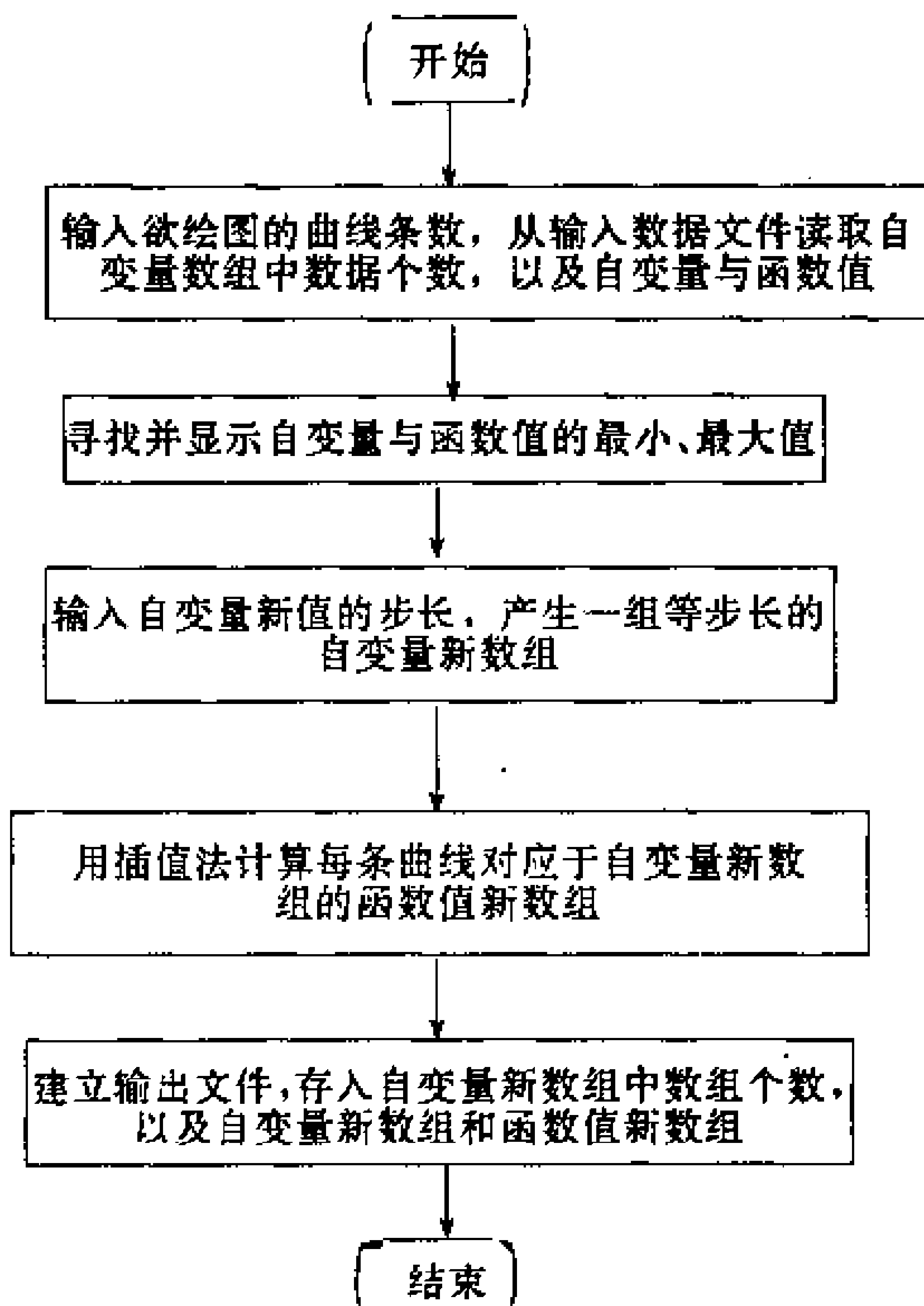
三、原理

1. 调用内部函数，查找读入的自变量和函数值的最小、最大值，并显示在屏幕上.

2. 输入欲产生的新自变量的步长，生成等步长的新自变量数组.

3. 对于每条曲线 i，用插值法计算对应于自变量新值 x'_j 的函数值 $y'_i(x'_j)$. 将新的自变量数组与新函数值数组存入文件 PLT-DATA 输出.

四、流程图 7－3



流程图7－3

五、变量说明

* 为输入变量；* * 为从输入文件读取的输入变量；＋为输出变量

NCV*,N:分别为欲绘曲线的条数和输入文件提供的数据可绘曲线的条数. 如果 NCV<N,则只读取输入文件中前 NCV 条曲线的数据.

NX**:输入文件中自变量 x 数组中数据的个数.

X(J)**,Y(I,J)**:I=1,NCV,J=1,NX. 输入文件中的自变量数组与函数值数组. 要求自变量数组中的数据按从小到大的顺序排列.

XMIN+,XMAX+,YMIN+,YMAX+:输入的自变量和函数值的最小、最大值.

DX*:欲生成的自变量新值的步长,取 DX 的值时注意不能使 NXP 太小.

NXP+:新生成的自变量数组中数组的个数.

$$NXP=INT(\frac{x_{max}-x_{min}}{DX}).$$

XP(J)+,YP(I,J)+:I=1,NCV,J=1,NXP. 新生成的等步长的自变量数组和经插值得到的相应的函数值数组.

六、子程序说明

LGINT(M,MM,X,Y,A,Z)

拉格朗日插值子程序,详细说明参见程序 2-3RDF.

七、计算实例

本程序的输入数据文件与程序 7-1 PLTCV1 和程序 7-2 PLTCV2 的输入文件完全相同,其数据排列顺序是 NX,(X(J),(Y(I,J),I=1,NCV),J=1,NX). 程序运行时,还应采用人机对话方式按屏幕提示键入两个数据 NCV 和 DX.

作为例子,将程序 5-1 ENDBND 的输出文件 BND 作输入数据文件,取 NCV=3,DX=0.05,运行后得到的输出文件可取名为 PLTDATA. 输出文件的数据组成形式和排列顺序皆与输入文件

的形式相同，只是将经插值处理后的 NXP，XP，YP 代替原来输入的 NX，X，Y. 将 PLTDATA 作为输入文件，可用程序 7-2 PLTCV2 在屏幕上绘图并经打印机输出.

运行指令：PRCDAT BND PLTDATA

八、源程序：PRCDAT · FOR

```
                    PROGRAM PRCDAT
      DIMENSION IY(9),YY(9),X(600),Y(9,600),
     /             XP(600),YP(9,600),Y1(600)
      OPEN(1,FILE=' ',STATUS='OLD')
      OPEN(10,FILE=' ',STATUS='NEW')
      WRITE(*,'(" INPUT THE NUMBER OF CURVES:"
     /            ," NCV = "\)')
      READ(*,*) NCV
      J=0
      READ(1,*) NX
10    READ(1,*,END=30) XX,(YY(I),I=1,NCV)
      J=J+1
      X(J)=XX
      DO 20 I=1,NCV
20    Y(I,J)=YY(I)
      GO TO 10
30    CONTINUE
      NX=J
      XMIN=X(1)
      XMAX=X(NX)
      YMIN=Y(1,1)
      YMAX=Y(1,1)
      DO 40 I=1,NCV
      DO 40 J=1,NX
      YMIN=AMIN1(YMIN,Y(I,J))
40    YMAX=AMAX1(YMAX,Y(I,J))
      WRITE(*,50) XMIN,XMAX,YMIN,YMAX
50    FORMAT(' XMIN,XMAX,YMIN,YMAX = ',4(F6.2,
     /            ',',1X))
      WRITE(*,'(" INPUT THE LENGTH OF STEP IN "
```

```
     /                 ,"X AXIS; DX = "\)')
      READ( * , * ) DX
      NXP=(XMAX-XMIN)/DX
      DO 90 J=1,NXP
      XP(J)=X(1)+DX * FLOAT(J-1)
60    CONTINUE
      DO 80 I=1,NCV
      DO 70 L=1,NX
70    Y1(L)=Y(I,L)
      CALL LGINT(NX,4,X,Y1,XP(J),YP(I,J))
80    CONTINUE
90    CONTINUE
      WRITE(10,100) NXP
100   FORMAT(1X,I5)
      DO 110 J=1,NXP
110   WRITE(10,120) XP(J),(YP(I,J),I=1,NCV)
120   FORMAT(1X,9F8.3)
      CLOSE(10)
      STOP
      END
        SUBROUTINE LGINT(N,MM,X,Y,XI,YI)
      DIMENSION X(N),Y(N)
      M=MM+MOD(MM,2)
      IF(M.GE.N) M=N-MOD(N,2)
      M1=M/2+2
      NL=1
      IF(XI.LT.X(M1-1)) GO TO 30
      M2=N-M/2
      NL=N-M+1
      IF(XI.GE.X(M2)) GO TO 30
      DO 10 L=M1,M2
10    IF((XI.LT.X(L)).AND.(XI.GE.X(L-1))) GO TO 20
20    NL=L-M/2
30    NH=NL+M-1
      YI=0.
      DO 50 I=NL,NH
      YI1=1.
      YI2=1.
```

```
      DO 40 J=NL,NH
      IF(J.EQ.I) GO TO 40
      YI1=YI1 * (XI-X(J))
      YI2=YI2 * (X(I)-X(J))
40    CONTINUE
50    YI=YI+Y(I) * YI1/YI2
      RETURN
      END
```

§7.2 计算机绘制等值线图

等值线图是用来准确表示场(如密度场、温度场、应力场、电场、磁场等)的分布形态的一种最直观的方法.例如固体中电子密度的分布,界面附近外来原子的浓度分布,传热介质中的温度分布,位错周围的应力场分布,PN 结处的电场分布,磁轭附近的磁场分布等都可用等值线图来表示.一般说来,物理学上要绘等值线图的物理量都能满足计算机图形学上作等值线的条件.

为了制备绘等值线图的数据文件,首先要将函数关系表示成矩形网格化的数据,即将欲绘等值线图的数据转换成 X 方向步长为 ΔX,Y 方向步长为 ΔY 的网格点的数据,可用 X,Y 和 F 三个数组表示,其中 X 和 Y 贮存 X-Y 平面上矩形网格点的坐标,F 贮存网格点的函数值.在一般情况下,原始数据是离散点,此时可用对离散点按距离加权的最小二乘方拟合数据的方法,将数据网格化.下面讨论从网格化数据计算等值线的方法.

设 A、B 为相邻的两个网格点,其坐标分别为(x_A,y_A)和(x_B,y_B),函数值分别为 f_A 和 f_B.现有一条函数值为 f_C 的等值线,如果 A、B 两点之间存在等值线上的点,则 f_C 必在 f_A 和 f_B 之间,所以,在 A、B 两点之间存在等值线的点的判据是

$$(f_A - f_C)\cdot(f_B - f_C) \leqslant 0 \qquad (7-1)$$

等号在等值线通过 A 点或 B 点时成立.此等值点的坐标(x,y)可分两种情况计算:

第一种，两网格点在同一水平线（平行于横轴）上，即 $y_A=y_B$（见图 7-1(*a*)），用线性插入法可求得等值点坐标为

$$\begin{cases} x = x_A + (x_B - x_A)\cdot(f_C - f_A)/(f_B - f_A) \\ y = y_A = y_B \end{cases} \quad (7-2)$$

第二种，两网格点在同一竖直线（平行于纵轴）上，即 $x_A=x_B$（见图 7-1(*b*)），则有

$$\begin{cases} x = x_A = x_B \\ y = y_A + (y_B - y_A)(f_C - f_A)/(f_B - f_A) \end{cases} \quad (7-3)$$

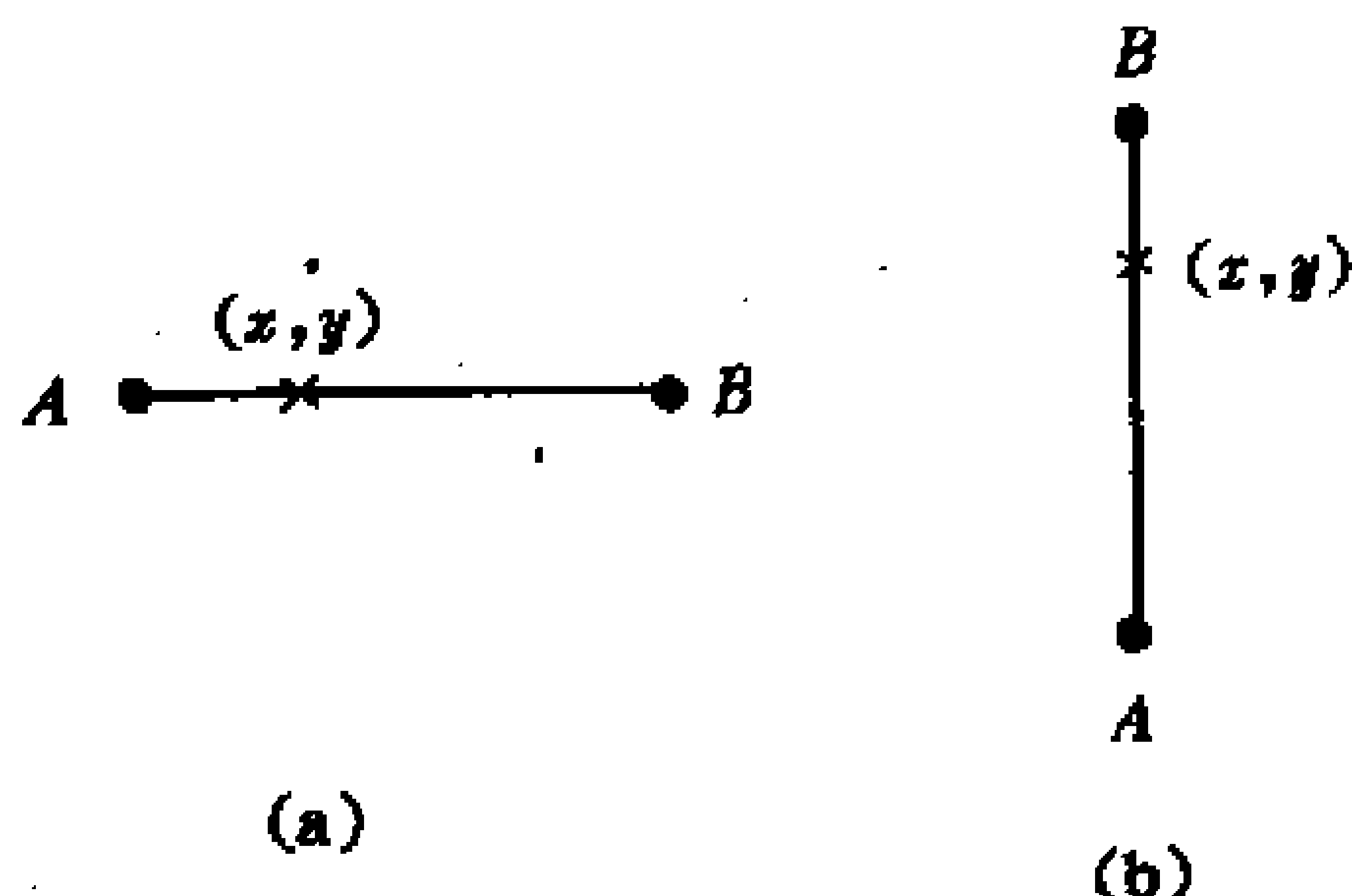


图 7-1 相邻两网格点 A 和 B 之间存在等值点 (x,y) 的两种情形：$(a)y_A=y_B$；$(b)x_A=x_B$

如果把函数值皆相同（例如说为 f_C）的点的集合称为一条等值线，我们会发现，它往往不是一条连续的曲线，而是由互不相连的几条分支曲线所组成（参见图 5-7(*a*)），必须将这些分支线逐条找出. 为了找出一条分支线上各等值点的坐标，首先必须找到此分支线上的任一个点，以此作为起始点，然后循迹查找第 2，3…个等值点. 可规定搜索起始点的步骤是：先从整个区域的边界开始搜索，若最外圈无函数值为 f_C 的等值点，就接着在第二圈搜索. 依此类推，直到找着一个等值点为止，以此作为该分支线的起始点. 找到起始点后，就可按后面叙述的循迹方法将此分支线上的全部等值点一一找出，然后再搜索下一个分支线的起始点. 搜索到一个等值点后，必须检查此点是否在前已找到的分支线上，如果不在已找

到的分支线上，此点才可作为新分支线的起始点．一直到在整个区域内再也找不到函数值为 f_C 的新等值点后，才认为此等值线的全部分支线皆已找到．用这种方法可以把所要找的具有指定函数值的等值线一一找到．

新分支线的初始点找到后，就可利用(7－1)至(7－3)式在其四周的近邻网格点之间搜索该线上的第 2 个等值点．接着，由已知的两个相继等值点可以判断该分支线的延伸方向，利用(7－1)至(7－3)式，在顺着这个方向的相邻两网格点之间可找到下一个等值点，直至将该分支线上的各等值点全部找出．

从相继的两个等值点(x_1,y_1)和(x_2,y_2)出发，查找下一个等值点的具体作法如下：设在等值点(x_2,y_2)两侧的网格点为 A 和 B，A 点在网格点中的编号为(I,J)，B 点在网格点中的编号与 AB 的取向有关．引入取向参量 Q：

1. $Q=1$．当 AB 在竖直方向，即 $x_A=x_B=x_2$ 时，B 点的编号为$(I,J+1)$．

2. $Q=0$．当 AB 在水平方向，即 $y_A=y_B=y_2$ 时，B 点的编号为$(I+1,J)$．

在 A，B 的位置确定之后，取(x_1,y_1)相反一侧的 A，B 两点的近邻网格点 C 和 D，下一个等值点将出现在 AD，DC 或 CB 三个线段中的某一个上，利用(7－1)至(7－3)式，找到此等值点并确定其坐标．

为了节省计算时间，在 AD、DC 和 CB 三个线段上搜索时，按找到等值点的可能性大小排先后次序．为此，又引入两个位移参量 D_x 和 D_y 来确定 C 和 D 两个网格点的坐标：

$$\begin{cases} D_x = \mathrm{SIGN}(\Delta x,(x_2 - x_1)) \\ D_y = \mathrm{SIGN}(\Delta y,(y_2 - y_1)) \end{cases} \qquad (7-4)$$

SIGN 是符号传递函数，$\mathrm{SIGN}(a,b)=|a|\cdot b/|b|$．$\Delta x$ 和 Δy 分别是 X 和 Y 方向网格点的步长．对于 $Q=1$ 和 $D_x>0$ 的情形，C 和 D 点坐标分别是(x_B+D_x,y_B)和(x_A+D_x,y_A)．而对于 $Q=0$ 和 $D_y>$

0 的情形，C 和 D 点的坐标分别是(x_B, y_B+D_y)和(x_A, y_A+D_y)，……. 根据 Q,D_x 和 D_y 的值不同，应采用不同的搜索顺序.

1. $Q=1$ 和 $D_y>0$

等值点(x_2, y_2)在(x_1, y_1)的上方，故在 BC 线段上找到等值点的可能性最大，CD 次之，AD 最小. 如以 1，2，3 分别表示在 BC，CD 和 AD 线段上搜索等值点的操作，则合理的搜索顺序是 1→2→3，见图(7-2(*a*)).

2. $Q=1$ 和 $D_y<0$

等值点(x_2, y_2)在(x_1, y_1)的下方，按找到等值点可能性大小排列的顺序是 AD，CD，BC，故合理的搜索顺序是 3→2→1.

3. $Q=0$ 和 $D_x>0$

等值点(x_2, y_2)在(x_1, y_1)的右边，合理的搜索顺序是 4→5→6，见图 7-2(*b*).

4. $Q=0$ 和 $D_x<0$

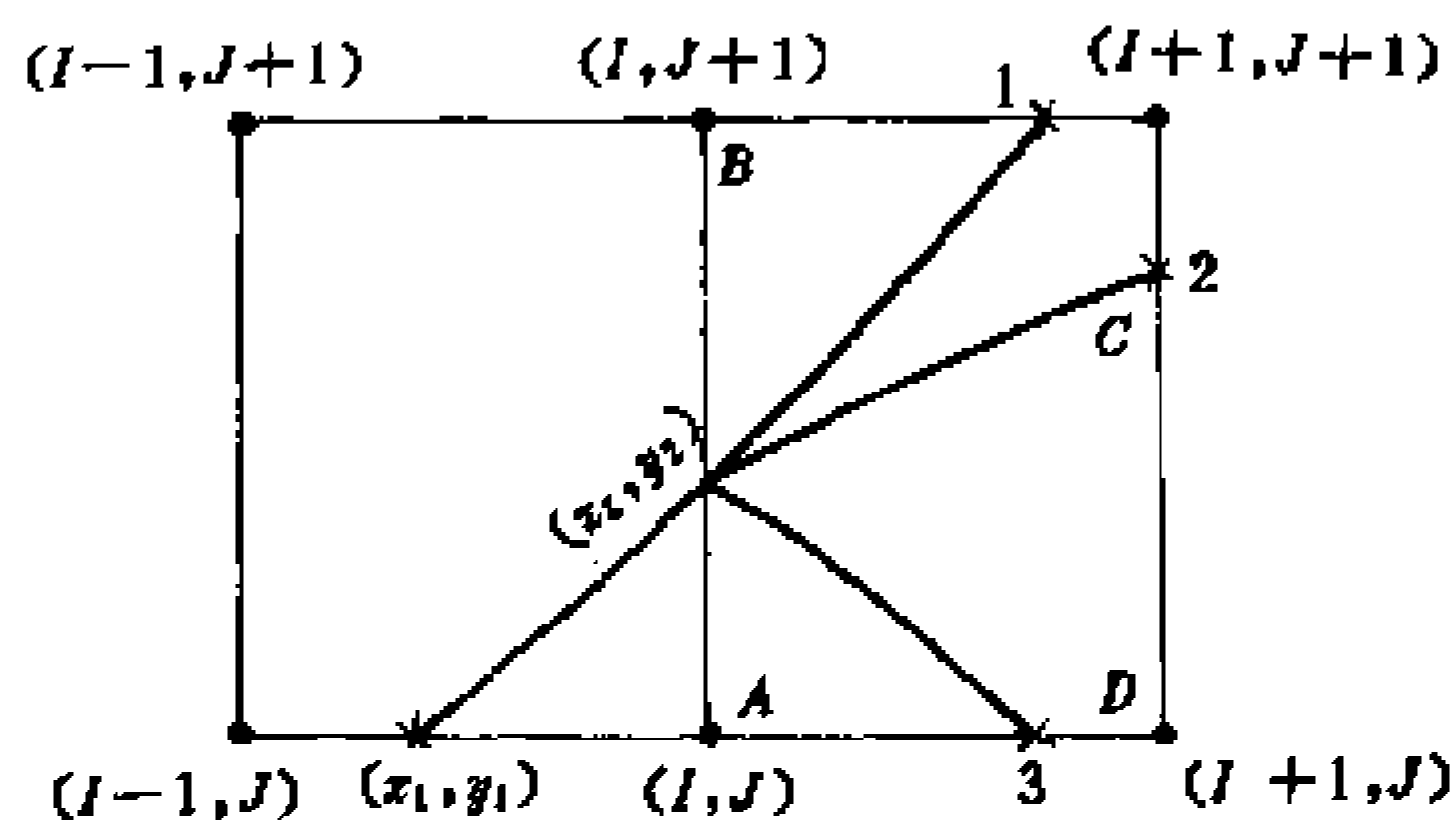
等值点(x_2, y_2)在(x_1, y_1)的左边，合理的搜索顺序是 6→5→4.

当一条分支线上的所有等值点都找出来后，就到达了该分支线的终点. 判别所找到的等值点是终点的原理是：对于形成闭合曲线的分支线，沿着终点向下搜索到的等值点就是起始点；而对于开始和终止于边界上的分支线，终点处于边界上.

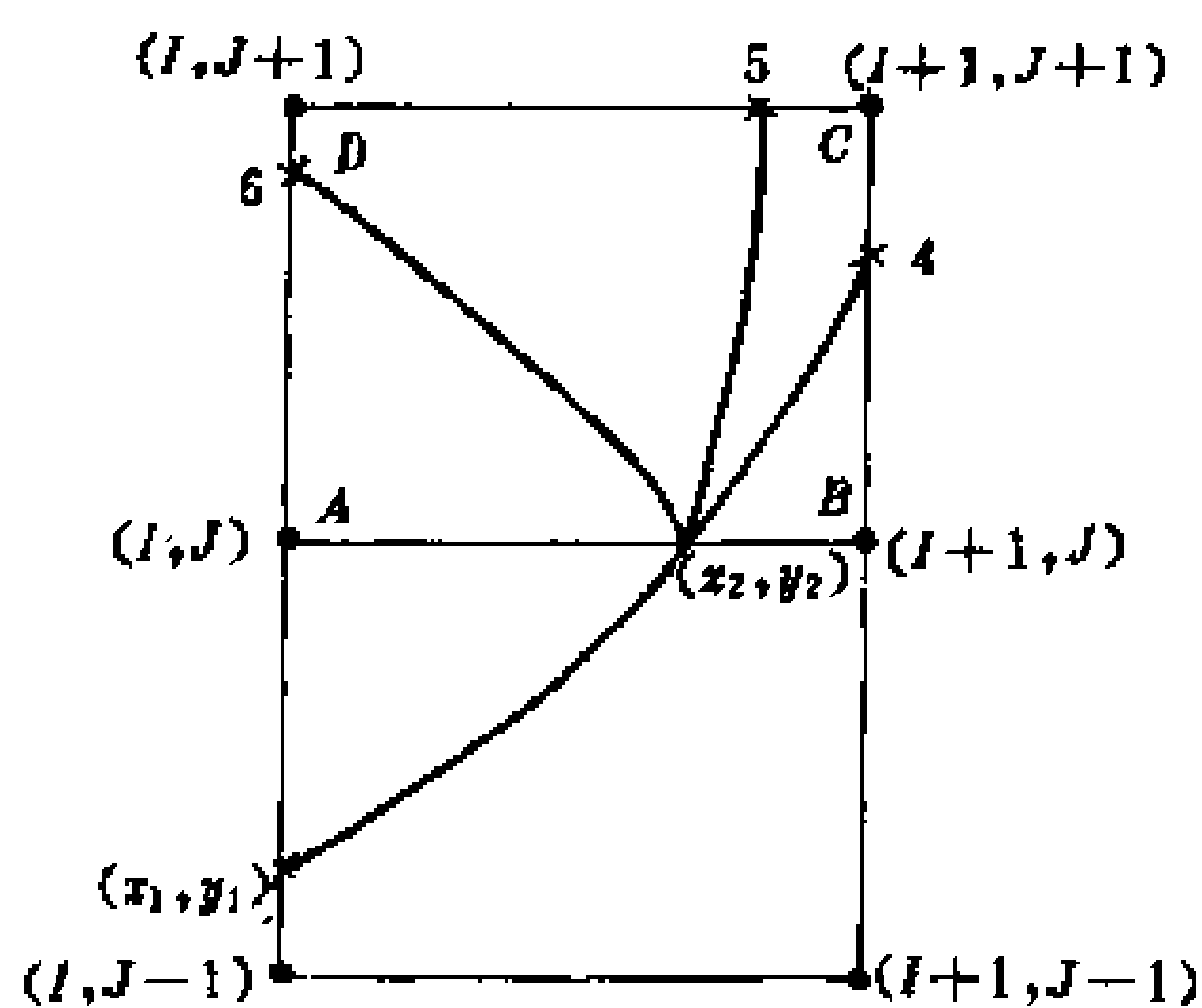
如果等值点(x_2, y_2)恰好在网格点上，则不能直接用上述方法确定等值线的延伸方向，在此情况下，只需将该等值点的坐标值改变一小量 δx 或 δy，就可正常工作了. 在输出等值线数据时，仍输出原来的真实坐标值.

如果网格取得较大，可能使某一闭合的分支线蜕化为一线段，表现为此分支线中断在内部. 出现此情况时，程序将以此断点为起点，反向搜索之，使曲线光滑.

如果欲绘等值线的区域不是矩形，可取包含此区域的外接矩形，然后将数据矩形网格化，对于不在此区域内网格点的函数值，



(a)



(b)

图 7-2 从已知的两等值点(x_1,y_1)和(x_2,y_2)，得到三个可能的等值线延伸方向 1，2，3(*a*)和 4，5，6(*b*)

(*a*)$Q=1, D_x>0, D_y>0$ 的情形 (*b*)$Q=0, D_x>0, D_y>0$ 的情形

取不同于区域内的值即可.

程序 7-4　等值线的计算

一、程序名:CONTOR

二、功能

输入网格化的二维自变量和函数值的数据,将处于各等值线上的点分别找出,并生成数据文件,调用程序 7-5 PLTCNT 将此数据文件绘制等值线图.

三、原理

1. 输入网格化数据,对于每一个网格点有一个函数值. 函数值相同的点(称为等值点)组成等值线. 每一等值线往往是由互不相连的几条分支线组成. 故找等值线是将所属的各条分支线一一找出.

2. 用(7－1)式判断两网格点之间是否存在等值点,如果存在就用(7－2)或(7－3)式计算该等值点的坐标.

3. 对于每一分支线,按照从外向内搜索的原则,在网格中查找等值点,如找到了一个不是已找到的分支线上的点,就以此点作为初始点,然后在其四周近邻网格点之间查找第 2 个等值点. 从已知的两个相继的等值点可以判断该分支线的延伸方向,利用(7－1)至(7－4)式计算下一个等值点的坐标. 如此查找下去,直到所找到的新等值点与原始点重合或达到边界为止. 至此,该分支线上的所有等值点都已找到. 类似地,可找出各条等值线的所有分支线.

4. 输出每条等值线的分支数目,各分支线上的等值点数以及各等值点的坐标. 所生成的输出数据文件可供程序 7-5 PLTCNT 绘制等值线图.

四、流程图 7—4

五、变量说明

* 为输入变量；* * 为从输入文件读取的输入变量；+为输出变量.

IXPT*，IYPT*：输入数据文件中所用的 X，Y 方向的网格点数目.

FXY(I,J)**，XX(I)**，YY(I)**：$I=1$，IXPT，$J=1$，IYPT. 分别是第 I 行第 J 列网格点的函数值以及该点坐标的 X 分量和 Y 分量.

XSP，YSP：分别是 X 和 Y 方向网格点的步长 Δx 和 Δy.

DELX，DELY：分别是 X 和 Y 方向的位移量 δx 和 δy. 在等值线循迹过程中，当已知的等值点坐标的 X 分量(或 Y 分量)恰好等于近邻网格点的相应分量时，不能用通用方法判断等值线的延伸方向. 在此情况下，需将该等值点坐标附加位移量 δ_x(或 δ_y).

NCNT*：欲计算的等值线条数.

FIC(IC)*，FC：IC=1，NCNT. 第 IC 条等值线上的等值点具有的函数值. FC=FIC(IC).

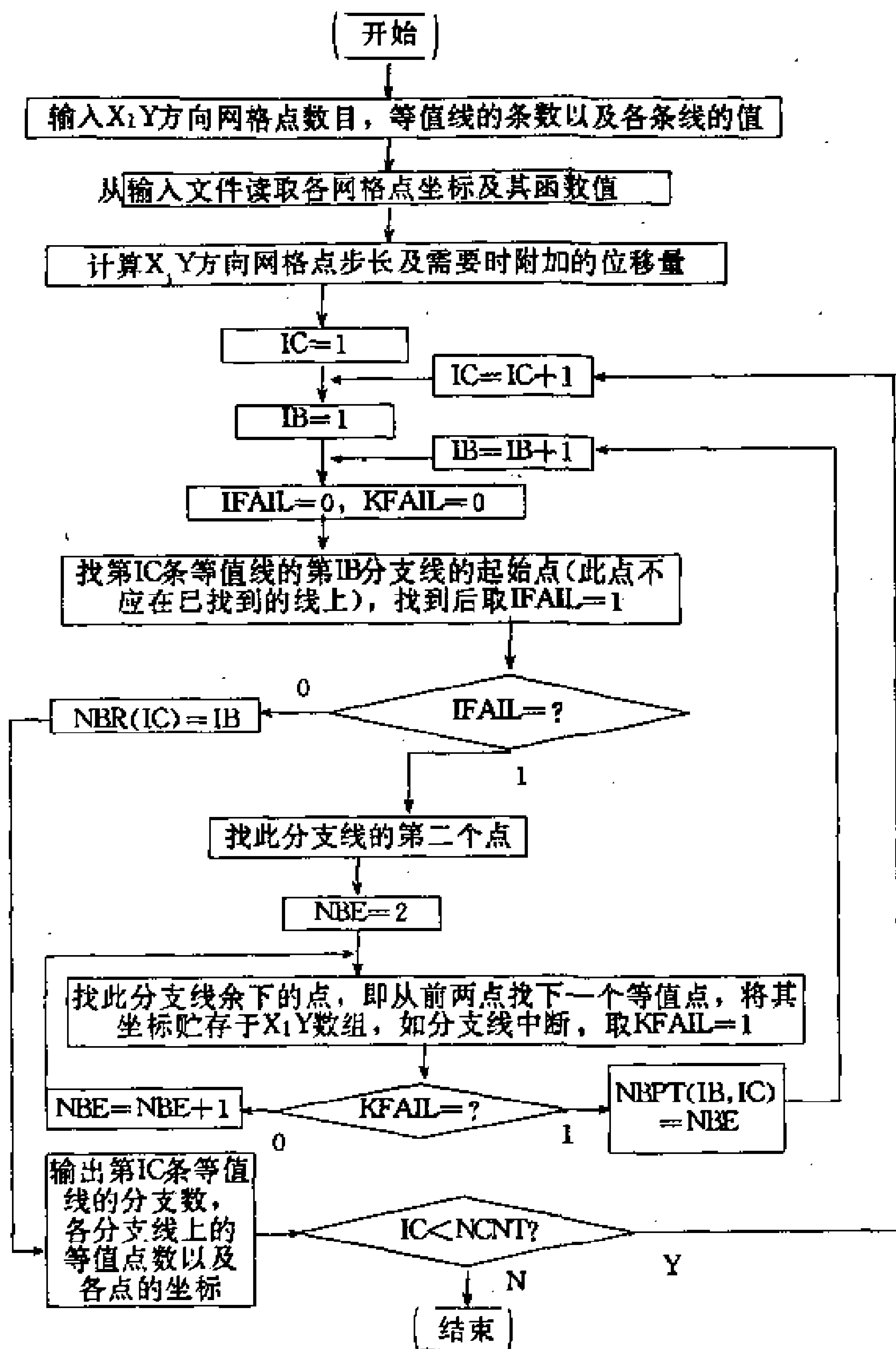
NBR(IC)+：IC=1，NCNT. 第 IC 条等值线的分支线数目.

NBPT(IB,IC)+：IB=1，NBR(IC)；IC=1，NCNT. 第 IC 条等值线的第 IB 分支线上等值点的数目.

X(I,IB)+，Y(I,IB)+：I=1，NBPT(IB,IC)；IB=1，NBR(IC). 第 IC 条等值线的第 IB 分支线上等值点坐标的 X 和 Y 分量.

Q：相邻网格点 A、B 的取向参量. $Q=1$ 表示 A、B 两点的横坐标相等($x_A=x_B$；$Q=2$ 表示其纵坐标相等($y_A=y_B$).

DX：位移参量. $D_x=\mathrm{SIGN}(\Delta x,(x_2-x_1))$. 当 $x_2>x_1$ 时，$D_x=\Delta x$；



流程图7－4

当 $x_2<x_1$ 时，$D_x=-\Delta x$. (x_1,y_1)和(x_2,y_2)是相继两等值点的坐标.

DY：位移参量. $D_y = \text{SIGN}(\Delta y,(y_2 - y_1))$. 当 $y_2 > y_1$ 时，$D_y = \Delta y$；当 $y_2 < y_1$ 时，$D_y = -\Delta y$.

IFAIL：搜索初始点的标志变量. IFAIL＝0 为未找到，1 为找到了.

JFAIL：搜索等值点的标志变量. JFAIL＝0 为未找到，1 为找到了.

KFAIL：分支线上断点标志变量. KFAIL＝0 为未出现，1 为出现了.

IFAIL：断点出现位置的标志变量. LFAIL＝－1 为出现在纵轴上，0 为在横轴上，1 为出现在内部.

六、子程序说明

1. CONTO(IC,X,Y)

找属于第 IC 条等值线的各分支线上所有等值点的子程序. 对于第 IB 条分支线，先在网框的上、下横边界上寻找起始点，如找不到则转到在网框的左、右纵边界上寻找，还找不到就到网框内部逐层寻找. 找到起始点后，先判断此点是否是原来已找到的分支线上的点，如果是的则无效，直到找到新的起始点，就继续找该分支线上的第 2 个点，然后调子程序 SEARCH 继续寻找该分支线上的第 3，4…点，直到该分支线上的 NBPT(IC,IB)个点全部找到后返回到开始处继续找第(IB＋1)分支线上的点，直到把第 IC 条等值线所属的 NBR(IC)个分支线上的点都找到为止. 将所找到的各等值点的坐标的 x，y 分量分别存于 X(I,IC)和 Y(I,IC)，I 是将属于第 IC 条等值线的 NBR(IC)个分支线上的所有点按找到的先后顺序统一编的号.

2. SEARCH(II,JJ,IIP,JJP,XB1,YB1,IC,IB,X,Y,KFAIL,LFAIL)

输入第 IC 条等值线的第 IB 分支线的初始点(XB1,YB1)，以及第 2 点两侧的网格点((XX(II),YY(JJ))和(XX(IIP),YY(JJP))，继续寻找第 3，4，…等值点，将所找到的等值点的坐标的

X,Y 分量存于数组 X 和 Y. 搜索等值点是按 § 7.2 所述的 $Q=0$ 和 1,D_x 和 D_y 为正或负的各种情况采用不同的循迹顺序调子程序 CASEI 实现的. 如果此分支线上未出现断点,KFAIL=0;出现断点则 KFAIL=1. 并按断点出现在纵轴上、横轴上和内部,赋给 LFAIL=-1,0,1.

3. CASEI(II,JJ,IIP,JJP,FC,DXY,JFAIL)I=1,2,…6.

如 § 7.2 所述,由已知的两个相继等值点(x_1,y_1)和(x_2,y_2),判断分支线延伸方向的一组子程序,I=1,6 分别对应于所述的 6 个可能的延伸方向.

输入时,(II,JJ)是当前等值点(x_2,y_2)近邻的网格点的编号. FC 是等值线上的点的函数值. DXY 是位移参量 D_X 或 D_Y,它与两等值点(x_1,y_1)和(x_2,y_2)的相对位置有关. 如果在此方向找到了等值点,取 JFAIL=1,并输出此等值点两侧的网格点编号(II,JJ)和(IIP,JJP),如未找到,取 JFAIL=0.

七、计算实例

本程序运行时,采用网格化的数据文件(例如程序 5-3 PSPELD 的输出数据文件 RHOXY)作输入文件,以自由格式读入. 该文件的数据排列方式是((XX(I),YY(J),FXY(I,J),J=1,IYPT),I=1,IXPT). 除以上数据外,在 X,Y 方向所取的网格点数目、等值线的条数及每条等值线的函数值皆通过人机对话方式,按屏幕提示键入.

作为例子,将程序 5-3 PSPELD 生成的金属铝在(110)面上的相对电子密度分布的输出数据文件 RHOXY 作为本程序的输入文件,根据该文件的数值,相应地取 IXPT=31,IYPT=21,NCNT=6,FIC=0.8,1.0,1.05,1.2,1.4 和 1.5.

运行后,产生如 OUT 的输出文件,记录所有输入和输出参量备查. 程序还自动生成输出数据文件 CONTR 贮存每条等值线的每分支线上的等值点的坐标,供程序 7-5 PLTCNT 绘制相对电子

密度的等值线图，结果见图5-7(*a*)。

CONTR文件的数据记录方式是：{IC,FIC(IC),NBR(IC),[J,NBPT(J,IC),J=1,NBR(IC)],[(X(I,J),Y(I,J),I=1,NBPT(J,IC)),J=1,NBR(IC)],IC=1,NCNT}。

运行指令：CONTOR RHOXY OUT

八、源程序 CONTOR·FOR

```
                     PROGRAM CONTOR
      REAL * 8 FIC(10),XX(61),YY(61),FXY(61,61)
      REAL * 8 X(150,10),Y(150,10),XSP,YSP,DELX,DELY
      COMMON/XYRHO/ XX,YY,FXY,FIC
      COMMON/P/ NBPT(15,10),NBR(10),IXPT,IYPT,
     /              XSP,YSP,DELX,DELY
      OPEN(1,FILE=' ',STATUS='OLD')
      OPEN(6,FILE=' ',STATUS='NEW')
      OPEN(10,FILE='CONTR',STATUS='NEW')
      WRITE(6,10)
10    FORMAT(10X,'* * * *   INPUT DATA   * * * *',/)
      WRITE( * ,20)
20    FORMAT(' INPUT NO. OF GRID POINTS IN ',
     /          'X-DIRACTION, IXPT = '\)
      READ( * , * ) IXPT
      WRITE(6,30) IXPT
30    FORMAT(' NUMBER OF GRID POINTS IN '
     /          ,'X-DIRACTION: IXPT = ',I2)
      WRITE( * ,40)
40    FORMAT(' INPUT NO. OF GRID POINTS IN ',
     / 'Y-DIRACTION: IYPT = '\)
      READ( * , * ) IYPT
      WRITE(6,50) IYPT
50    FORMAT(' NUMBER OF GRID POINTS IN ',
     /          'X-DIRACTION: IYPT = ',I2)
      WRITE( * ,60)
60    FORMAT(' INPUT THE NUMBER OF CONTOURS:',
     /          12X,'NCNT = '\)
```

```
      READ( * , * ) NCNT
      WRITE(6,70) NCNT
70    FORMAT(' THE NUMBER OF THE CONTOURS:',
     /          11X,'NCNT = ',I2)
      WRITE( * ,80)
80    FORMAT(' INPUT THE VALUES OF THE CONTOUR:'
     /          ,6X,'FIC(IC) = '\)
      READ( * , * ) (FIC(IC),IC=1,NCNT)
      WRITE(6,90) (FIC(IC),IC=1,NCNT)
90    FORMAT(' THE VALUES OF THE CONTOUR: ',
     /          'F(IC) = ',10F5.2)
      READ(1, * ) ((XX(I),YY(J),FXY(I,J),
     /            J=1,IYPT),I=1,IXPT)
      WRITE(10,100) NCNT,(FIC(IC),IC=1,NCNT)
100   FORMAT(3X,I5,1X,10F5.2)
      WRITE(6,110)
110   FORMAT(/10X,'* * * *   OUTPUT DATA   * * * *'/)
      YSP=DABS(YY(2)-YY(1))
      XSP=DABS(XX(2)-XX(1))
      DELY=YSP/20.0
      DELX=XSP/20.0
      DO 120 IC=1,NCNT
      CALL CONTR(IC,X,Y)
      WRITE( * ,130) IC,FIC(IC),NBR(IC)
      WRITE(6,130) IC,FIC(IC),NBR(IC)
      WRITE(10,140) IC,FIC(IC),NBR(IC)
      WRITE( * ,150) (J,NBPT(J,IC),J=1,NBR(IC))
      WRITE(6,150) (J,NBPT(J,IC),J=1,NBR(IC))
      WRITE(10,160) (J,NBPT(J,IC),J=1,NBR(IC))
      WRITE( * ,170)
      WRITE(6,170)
      WRITE( * ,180) ((X(I,J),Y(I,J),
     /        I=1,NBPT(J,IC)),J=1,NBR(IC))
      WRITE(6,180) ((X(I,J),Y(I,J),
     /        I=1,NBPT(J,IC)),J=1,NBR(IC))
120   WRITE(10,180) ((X(I,J),Y(I,J),
     /        I=1,NBPT(J,IC)),J=1,NBR(IC))
130   FORMAT(/2X,I2,'-TH CONTOUR,',2X,'VALUE OF'
```

```
     /          ,F8.3,',',2X,I2,' BRANCHES.')
140   FORMAT(5X,I3,4X,F10.4,4X,I4)
150   FORMAT(3X,I2,'-TH BRANCH,',2X,I3,'   POINTS')
160   FORMAT(5X,I3,5X,I6)
170   FORMAT(7X,'X',14X,'Y')
180   FORMAT(1X,F10.4,5X,F10.4)
      WRITE( * ,190)
      WRITE(6,190)
      WRITE(10,190)
190   FORMAT(/,6X,'IC',8X,'F(IC)',5X,'NBR(IC)')
      WRITE( * ,140) (IC,FIC(IC),NBR(IC),IC=1,NCNT)
      WRITE(6,140) (IC,FIC(IC),NBR(IC),IC=1,NCNT)
      WRITE(10,140) (IC,FIC(IC),NBR(IC),IC=1,NCNT)
      WRITE( * ,200)
      WRITE(6,200)
      WRITE(10,200)
200   FORMAT(/3X,'BRANCH NO.',4X,'NO. OF POINTS')
      WRITE ( * ,210) ((J,NBPT(J,IC),
     /         J=1,NBR(IC)),IC=1,NCNT)
      WRITE(6,210) ((J,NBPT(J,IC),
     /         J=1,NBR(IC)),IC=1,NCNT)
      WRITE(10,210) ((J,NBPT(J,IC),
     /         J=1,NBR(IC)),IC=1,NCNT)
210   FORMAT(5X,I3,10X,I6)
      CLOSE(1)
      CLOSE(10)
      STOP
      END
        SUBROUTINE CONTR(IC,X,Y)
      REAL * 8 FIC(10),XX(61),YY(61),FXY(61,61)
      REAL * 8 X(150,10),Y(150,10),XSP,YSP,DELX,DELY
      REAL * 8 FC,XB1,XB2,YB1,YB2,ALINE,FA,FB,A,B
      COMMON/XYRHO/ XX,YY,FXY,FIC
      COMMON/P/ NBPT(15,10),NBR(10),IXPT,IYPT,
     /              XSP,YSP,DELX,DELY
      ALINE(FC,FA,FB,A,B)=A+(FC-FA)/(FB-FA) * (B-A)
      FC=FIC(IC)
      IB=0
```

```
      IB1=0
10    IFAIL=0
      KFAIL=0
      DO 50 I=1,IXPT,IXPT-1
      DO 40 J=1,IYPT-1
      IF((FC-FXY(I,J))*(FC-FXY(I,J+1)).LE.0.) THEN
      IB1=IB1+1
      IF(IB1.NE.1) IB1=2
      XB1=XX(I)
      YB1=ALINE(FC,FXY(I,J),FXY(I,J+1),
     /                YY(J),YY(J+1))
      IF(IB1.EQ.1) GO TO 30
      DO 20 IBP=1,NBR(IC)
      DO 20 IPT=1,NBPT(IBP,IC)
      IF(XB1.EQ.X(IPT,IBP).AND.YB1.EQ.Y(IPT,IBP))
     /                GO TO 40
20    CONTINUE
30    JJ=J
      II=I
      IB=IB+1
      X(1,IB)=XB1
      Y(1,IB)=YB1
      IF(YB1.EQ.YY(J))   YB1=YY(J)+DELY
      IF(YB1.EQ.YY(J+1)) YB1=YY(J+1)-DELY
      IFAIL=1
      GO TO 140
      ELSE
      ENDIF
40    CONTINUE
50    CONTINUE
      DO 90 J=1,IYPT,IYPT-1
      DO 80 I=1,IXPT-1
      IF((FC-FXY(I,J))*(FC-FXY(I+1,J)).LE.0.) THEN
      IB1=IB1+1
      IF(IB1.NE.1) IB1=2
      YB1=YY(J)
      XB1=ALINE(FC,FXY(I,J),FXY(I+1,J),
     /                XX(I),XX(I+1))
```

```
      IF(IB1.EQ.1) GO TO 70
      DO 60 IBP=1,NBR(IC)
      DO 60 IPT=1,NBPT(IBP,IC)
      IF(XB1.EQ.X(IPT,IBP).AND.YB1.EQ.Y(IPT,IBP))
     /              GO TO 80
60    CONTINUE
70    JJ=J
      II=I
      IB=IB+1
      X(1,IB)=XB1
      Y(1,IB)=YB1
      IF(XB1.EQ.XX(I))   XB1=XX(I)+DELX
      IF(XB1.EQ.XX(I+1)) XB1=XX(I+1)-DELX
      IFAIL=1
      GO TO 160
      ELSE
      ENDIF
80    CONTINUE
90    CONTINUE
      DO 130 J=2,IYPT-1
      DO 120 I=1,IXPT-1
      IF((FC-FXY(I,J))*(FC-FXY(I+1,J)).LE.0.) THEN
      IB1=IB1+1
      IF(IB1.NE.1) IB1=2
      YB1=YY(J)
      XB1=ALINE(FC,FXY(I,J),FXY(I+1,J),
     /              XX(I),XX(I+1))
      IF(IB1.EQ.1) GO TO 110
      DO 100 IBP=1,NBR(IC)
      DO 100 IPT=1,NBPT(IBP,IC)
      IF(XB1.EQ.X(IPT,IBP).AND.YB1.EQ.Y(IPT,IBP))
     /              GO TO 120
100   CONTINUE
110   JJ=J
      II=I
      IB=IB+1
      X(1,IB)=XB1
      Y(1,IB)=YB1
```

```
      IF(XB1.EQ.XX(I))  XB1=XX(I)+DELX
      IF(XB1.EQ.XX(I+1)) XB1=XX(I+1)-DELX
      IFAIL=1
      GO TO 180
      ELSE
      ENDIF
120   CONTINUE
130   CONTINUE
140   IF(IFAIL.EQ.0) GO TO 220
150   L=1
      IF(II.EQ.IXPT) L=-1
      IF((FC-FXY(II,JJ))*(FC-FXY(II+L,JJ)).LE.0.)
     /                  THEN
      YB2=YY(JJ)
      XB2=ALINE(FC,FXY(II,JJ),FXY(II+L,JJ),
     /XX(II),XX(II+L))
      IF(L.LE.0) II=II+L
      IIP=II+1
      JJP=JJ
      GO TO 210
      ELSEIF((FC-FXY(II+L,JJ))*(FC-FXY(II+L,JJ+1))
     /          .LE.0.) THEN
      XB2=XX(II+L)
      YB2=ALINE(FC,FXY(II+L,JJ),FXY(II+L,JJ+1),
     /                  YY(JJ),YY(JJ+1))
      II=II+L
      IIP=II
      JJP=JJ+1
      GO TO 210
      ELSEIF((FC-FXY(II,JJ+1))*(FC-FXY(II+L,JJ+1))
     /             .LE.0.) THEN
      YB2=YY(II+L)
      XB2=ALINE(FC,FXY(II,JJ+1),FXY(II+L,JJ+1),
     /XX(II),XX(II+L))
      JJ=JJ+1
      IF(L.LE.0) II=II+L
      IIP=II+1
      JJP=JJ
```

```
      GO TO 210
      ELSE
      ENDIF
160   IF(IFAIL.EQ.0) GO TO 220
      170   L=1
      IF(JJ.EQ.IYPT) L=-1
      IF((FC-FXY(II,JJ+L))*(FC-FXY(II+1,JJ+L))
     /     .LE.0.) THEN
      YB2=YY(JJ+L)
      XB2=ALINE(FC,FXY(II,JJ+L),FXY(II+1,JJ+L),
     /              XX(II),XX(II+1))
      JJ=JJ+L
      IIP=II+1
      JJP=JJ
      GO TO 210
      ELSEIF((FC-FXY(II,JJ))*(FC-FXY(II,JJ+L))
     /          .LE.0.) THEN
      XB2=XX(II)
      YB2=ALINE(FC,FXY(II,JJ),FXY(II,JJ+L),
     /            YY(JJ),YY(JJ+L))
      IF(L.LE.0) JJ=JJ+L
      IIP=II
      JJP=JJ+1
      GO TO 210
      ELSEIF((FC-FXY(II+1,JJ))*(FC-FXY(II+1,JJ+L))
     /          .LE.0.) THEN
      XB2=XX(II+1)
      YB2=ALINE(FC,FXY(II+1,JJ),FXY(II+1,JJ+L),
     /            YY(JJ),YY(JJ+L))
      II=II+1
      IF(L.LE.0) JJ=JJ+L
      IIP=II
      JJP=JJ+1
      GO TO 210
      ELSE
      ENDIF
180   IF(IFAIL.EQ.0) GO TO 220
190   L=1
```

```
 IF((FC-FXY(II,JJ)) * (FC-FXY(II,JJ+L)).LE.0.)
/              THEN
 XB2=XX(II)
 YB2=ALINE(FC,FXY(II,JJ),FXY(II,JJ+L),
/               YY(JJ),YY(JJ+L))
 IIP=II
 JJP=JJ+1
 GO TO 210
 ELSEIF((FC-FXY(II,JJ+L)) * (FC-FXY(II+1,JJ+L))
/          .LE.0.) THEN
 YB2=YY(JJ+L)
 XB2=ALINE(FC,FXY(II,JJ+L),FXY(II+1,JJ+L),
/               XX(II),XX(II+1))
 JJ=JJ+1
 IIP=II+1
 JJP=JJ
 GO TO 210
 ELSEIF((FC-FXY(II+1,JJ)) * (FC-FXY(II+1,JJ+L))
/          .LE.0.) THEN
 XB2=XX(II+1)
 YB2=ALINE(FC,FXY(II+1,JJ),FXY(II+1,JJ+L),
/               YY(JJ),YY(JJ+L))
 II=II+1
 IIP=II
 JJP=JJ+1
 GO TO 210
 ELSEIF((FC-FXY(II,JJ)) * (FC-FXY(II,JJ-1))
/          .LE.0.) THEN
 XB2=XX(II)
 YB2=ALINE(FC,FXY(II,JJ),FXY(II,JJ-1),
/            YY(JJ),YY(JJ-1))
 JJ=JJ-1
 IIP=II
 JJP=JJ+1
 GO TO 210
 ELSEIF((FC-FXY(II+1,JJ)) * (FC-FXY(II+1,JJ-1))
/          .LE.0.) THEN
 XB2=XX(II+1)
```

```
      YB2=ALINE(FC,FXY(II+1,JJ),FXY(II+1,JJ-1),
     /            YY(JJ),YY(JJ-1))
      II=II+1
      JJ=JJ-1
      IIP=II
      JJP=JJ+1
      GO TO 210
      ELSE
      WRITE( * ,200)
200   FORMAT(3X,'* * WARNING: THIS CONTOUR HAS ',
     /                'ONE POINT ONLY * *')
      GO TO 240
      ENDIF
210   NBR(IC)=IB
      CALL DRAW(II,JJ,IIP,JJP,XB1,YB1,IC,IB,
     /                X,Y,KFAIL,LFAIL)
      IF(KFAIL.EQ.0) GO TO 10
      IF(LFAIL) 150,170,190
220   IF(IB.EQ.0) WRITE( * ,230)
230   FORMAT(3X,'* * WARNING: THE VALUE OF CONTOUR'
     /            ,' IS NOT EXIST * *')
240   RETURN
      END
        SUBROUTINE DRAW (II,JJ,IIP,JJP,XB1,YB1,
     /                          IC,IB,X,Y,KFAIL,LFAIL)
      REAL * 8 FIC(10),XX(61),YY(61),FXY(61,61)
      REAL * 8 X(150,10),Y(150,10)
      REAL * 8 XSP,YSP,DELX,DELY,A,B,FA,FB
      REAL * 8 FC,XB1,XB2,YB1,YB2,DX,DY,XA,YA,ALINE
      COMMON/XYRHO/ XX,YY,FXY,FIC
      COMMON/P/ NBPT(15,10),NBR(10),IXPT,IYPT,
     /                XSP,YSP,DELX,DELY
      ALINE(FC,FA,FB,A,B)=A+(FC-FA)/(FB-FA) * (B-A)
      FC=FIC(IC)
      IF(KFAIL.EQ.1) GO TO 10
      NBE=1
10    IFAIL=0
      KFAIL=0
```

```
      XA=XX(II)
      YA=YY(JJ)
      IF(NBE.EQ.1) GO TO 20
      XB1=XB2
      YB1=YB2
20    NBE=NBE+1
      NBPT(IB,IC)=NBE
      IF(XA.NE.XX(IIP)) GO TO 30
      IQ=1
      XB2=XA
      YB2=ALINE(FC,FXY(II,JJ),FXY(II,JJ+1),
     /             YY(JJ),YY(JJ+1))
      X(NBE,IB)=XB2
      Y(NBE,IB)=YB2
      IF(YB2.EQ.YY(JJ))  YB2=YY(JJ)+DELY
      IF(YB2.EQ.YY(JJ+1)) YB2=YY(JJ+1)-DELY
30    IF(YA.NE.YY(JJP)) GO TO 40
      IQ=0
      YB2=YA
      XB2=ALINE(FC,FXY(II,JJ),FXY(II+1,JJ),
     /             XX(II),XX(II+1))
      X(NBE,IB)=XB2
      Y(NBE,IB)=YB2
      IF(XB2.EQ.XX(II))  XB2=XX(II)+DELX
      IF(XB2.EQ.XX(II+1)) XB2=XX(II)-DELX
40    IF(X(NBE,IB).EQ.X(1,IB).AND.Y(NBE,IB)
     /    .EQ.Y(1,IB)) GOTO 70
      IF(X(NBE,IB).EQ.XX(IXPT).OR.X(NBE,IB)
     /    .EQ.XX(1)) GOTO 70
      IF(Y(NBE,IB).EQ.YY(IYPT).OR.Y(NBE,IB)
     /    .EQ.YY(1)) GOTO 70
      DX=DSIGN(XSP,(XB2-XB1))
      DY=DSIGN(YSP,(YB2-YB1))
      IF(IQ.EQ.1.AND.DY.LT.0.0) THEN
      IFAIL=1
      CALL CASE3(II,JJ,IIP,JJP,FC,DX,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      CALL CASE2(II,JJ,IIP,JJP,FC,DX,JFAIL)
```

```
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      CALL CASE1(II,JJ,IIP,JJP,FC,DX,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      ELSE IF(IQ.EQ.1.AND.DY.GT.0.) THEN
      IFAIL=1
      CALL CASE1(II,JJ,IIP,JJP,FC,DX,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      CALL CASE2(II,JJ,IIP,JJP,FC,DX,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      CALL CASE3(II,JJ,IIP,JJP,FC,DX,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      ELSE IF(IQ.EQ.0.AND.DX.GT.0.) THEN
      IFAIL=1
      CALL CASE4(II,JJ,IIP,JJP,FC,DY,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      CALL CASE5(II,JJ,IIP,JJP,FC,DY,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      CALL CASE6(II,JJ,IIP,JJP,FC,DY,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      ELSE IF(IQ.EQ.0.AND.DX.LT.0.) THEN
      IFAIL=1
      CALL CASE6(II,JJ,IIP,JJP,FC,DY,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      CALL CASE5(II,JJ,IIP,JJP,FC,DY,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      CALL CASE4(II,JJ,IIP,JJP,FC,DY,JFAIL)
      IF(JFAIL.EQ.1) GO TO 10
      ELSE
      IF(IFAIL.EQ.0) WRITE(*,50)
50    FORMAT(3X,'**  WARNING: DESIGN IS WRONG  **')
      ENDIF
      IF(JFAIL.EQ.0) THEN
      WRITE(*,60)
60    FORMAT(3X,'**  TERMINTED  **')
      XB1=XB2
      YB1=YB2
      KFAIL=1
      LFAIL=1
```

```
      IF(II.EQ.1.OR.II.EQ.IXPT) LFAIL=-1
      IF(JJ.EQ.1.OR.JJ.EQ.IYPT) LFAIL=0
      ELSE
      ENDIF
70    RETURN
      END
        SUBROUTINE CASE1(II,JJ,IIP,JJP,FC,DX,JFAIL)
      REAL * 8 FIC(10),XX(61),YY(61),FXY(61,61),FC,DX
      COMMON/XYRHO/ XX,YY,FXY,FIC
      JFAIL=0
      L=1
      IF(DX.LT.0.0) L=-1
      IF((FC-FXY(II+L,JJ+1)) * (FC-FXY(II,JJ+1))
     /    .GT.0.0) GO TO 10
      JJ=JJ+1
      IF(L.EQ.(-1)) II=II+L
      IIP=II+1
      JJP=JJ
      JFAIL=1
10    RETURN
      END
        SUBROUTINE CASE2(II,JJ,IIP,JJP,FC,DX,JFAIL)
      REAL * 8 FIC(10),XX(61),YY(61),FXY(61,61),FC,DX
      COMMON/XYRHO/ XX,YY,FXY,FIC
      JFAIL=0
      L=1
      IF(DX.LT.0.0) L=-1
      IF((FC-FXY(II+L,JJ)) * (FC-FXY(II+L,JJ+1))
     /    .GT.0.0) GO TO 10
      II=II+L
      IIP=II
      JJP=JJ+1
      JFAIL=1
10    RETURN
      END
        SUBROUTINE CASE3(II,JJ,IIP,JJP,FC,DX,JFAIL)
      REAL * 8 FIC(10),XX(61),YY(61),FXY(61,61),FC,DX
      COMMON/XYRHO/ XX,YY,FXY,FIC
```

```
      JFAIL=0
      L=1
      IF(DX.LT.0.0) L=-1
      IF((FC-FXY(II,JJ)) * (FC-FXY(II+L,JJ)).GT.0.0)
     /                  GO TO 10
      IF(L.EQ.(-1)) II=II+L
      IIP=II+1
      JJP=JJ
      JFAIL=1
10    RETURN
      END
        SUBROUTINE CASE4(II,JJ,IIP,JJP,FC,DY,JFAIL)
      REAL * 8 FIC(10),XX(61),YY(61),FXY(61,61),FC,DY
      COMMON/XYRHO/ XX,YY,FXY,FIC
      JFAIL=0
      L=1
      IF(DY.LT.0.0) L=-1
      IF((FC-FXY(II+1,JJ)) * (FC-FXY(II+1,JJ+L))
     /    .GT.0.0) GO TO 10
      II=II+1
      IF(L.EQ.(-1)) JJ=JJ+L
      IIP=II
      JJP=JJ+1
      JFAIL=1
10    RETURN
      END
        SUBROUTINE CASE5(II,JJ,IIP,JJP,FC,DY,JFAIL)
      REAL * 8 FIC(10),XX(61),YY(61),FXY(61,61),FC,DY
      COMMON/XYRHO/ XX,YY,FXY,FIC
      JFAIL=0
      L=1
      IF(DY.LT.0.0) L=-1
      IF((FC-FXY(II+1,JJ+L)) * (FC-FXY(II,JJ+L))
     /    .GT.0.0) GO TO 10
      JJ=JJ+L
      IIP=II+1
      JJP=JJ
      JFAIL=1
```

```
10    RETURN
      END
        SUBROUTINE CASE6(II,JJ,IIP,JJP,FC,DY,JFAIL)
      REAL * 8 FIC(10),XX(61),YY(61),FXY(61,61),FC,DY
      COMMON/XYRHO/ XX,YY,FXY,FIC
      JFAIL=0
      L=1
      IF(DY.LT.0.0) L=-1
      IF((FC-FXY(II,JJ+L)) * (FC-FXY(II,JJ))
     /      .GT.0.0) GO TO 10
      IF(L.EQ.(-1)) JJ=JJ+L
      IIP=II
      JJP=JJ+1
      JFAIL=1
10    RETURN
      END
```

程序 7-5　绘等值线图的程序

一、程序名:PLTCNT

二、功能

从计算等值线的程序 7-4 CONTOR 输出的数据文件CONTR读入各等值线上等值点的坐标 x_i, y_i,在屏幕上绘制等值线图,并通过打印机将屏幕上的图形打印输出.

三、原理

1. 在一平面区域,函数值相同的点连成的曲线称为等值线.具有相同函数值的等值线往往不是一条闭合曲线,而是分成许多条称为分支的互相分离的闭合(或终止于边界)的曲线.

2. 输入数据文件中,是按等值线的编号、同一等值线的各分支

线的编号、以及每分支线上的等值点的编号这样三个层次，将各等值点坐标依次排列的，故可将各分支线相继绘出.

3. 本绘图程序中采用 LINE(x_i, y_i)—(x_{i+1}, y_{i+1})绘直线命令将相继两点连接成线，实现将同一分支线上的各等值点连接成闭合曲线. 为了避免将前一分支线的终点与相继的分支线的始点也错误地连接成直线，在绘每一分支线时，先用 PSET 命令将光标移到该分支线的始点，然后再用 LINE 命令将后续各点连接成线.

四、流程图 7—5

五、变量说明

* 为输入变量；* * 为从输入数据文件读取的输入变量.

NCNT*：欲绘的等值线的条数(不管分支线有多少支，具有相同函数值的各分支等值线皆属于同一条等值线)，NCNT≤NCNTP. NCNTP 为输入数据文件中的等值线条数.

XMIN*，XMAX*，YMIN*，YMAX*：等值线图的横轴的左、右边界值和纵轴的下、上边界值. 它们应与输入文件提供的 X，Y 数组的最小、最大值一致.

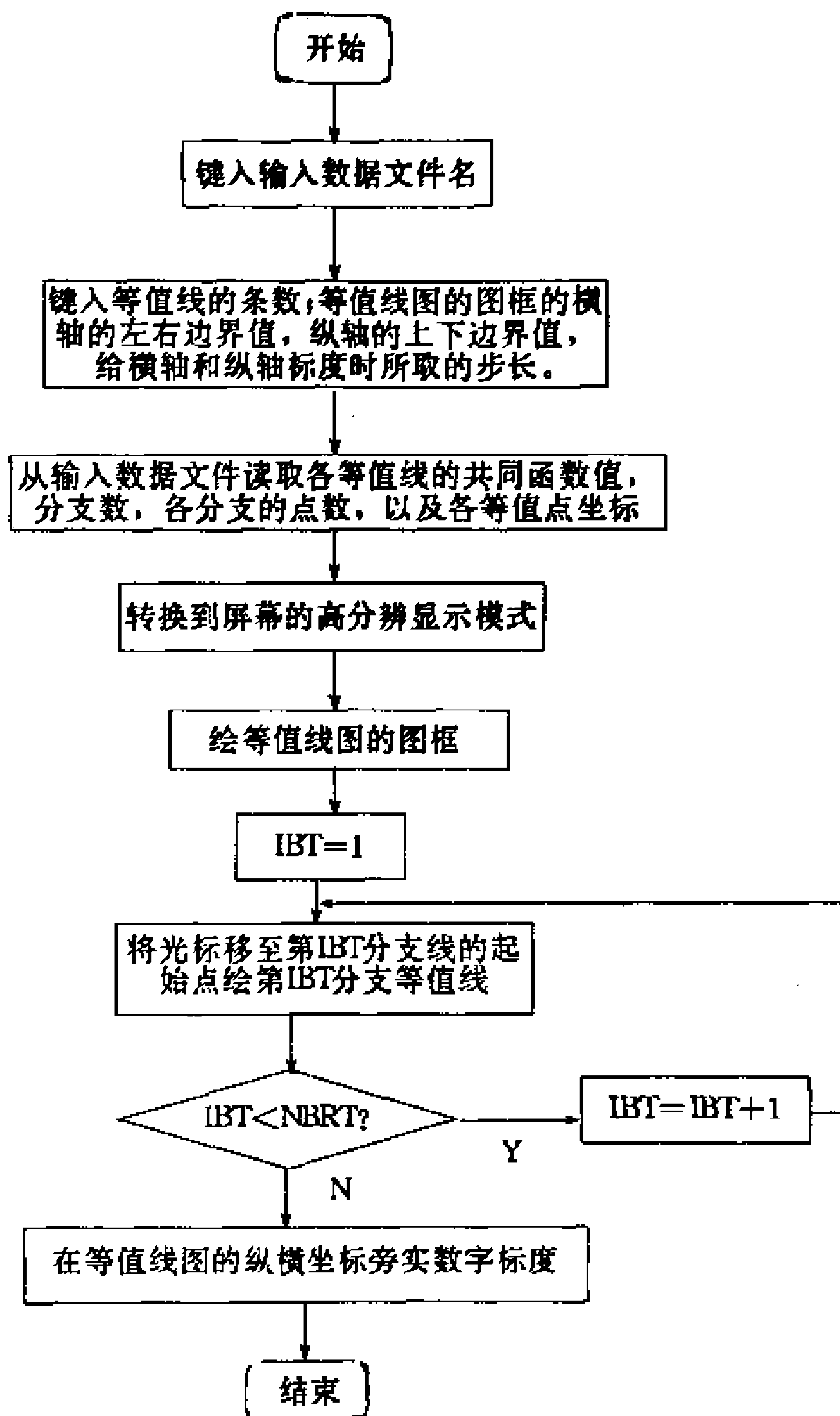
XSTEP*，YSTEP*：分别是给等值线图的横轴和纵轴标度时所取的步长.

FIC(IC)**：IC=1，NCNT. 第 IC 条等值线上各等值点具有的函数值相同，此值即 FIC(IC).

NBR(IC)**：IC=1，NCNT. 第 IC 条等值线包含的分支线的数目.

NBNR：从第 1 条等值线的第 1 分支线开始累计计数的分支线的数目.

NBPT(IBT)**：IBT=1，NBRT. 第 IBT 分支线上包含的等值点数目.



流程图7－5

X(I,IBT)'',Y(IBT)'';I=1,NBPT(IBT),IBT=1,NBRT. 第
IBT 分支线上各等值点的坐标的 X 分量和 Y 分量.

六、计算实例

本程序采用程序 7-4 CONTOR 输出的数据文件 CONTR 作输入文件. 该文件的数据排列方式是:先是等值线的数目及各条等值线的函数值,然后将各条等值线的数据依次排列. 对于第 IC 条等值线,先为等值线编号 IC,函数值 FIC(IC),分支线数目 NBR(IC),再是各分支线的编号和该分支线包含的等值点数目(IBT,NBPT(IBT),IBT=NBRT+1,NBRT+NBR(IC),NBRT 是从第 1 到第(IC-1)条等值线的所有分支线的和),最后是各等值点的坐标的 X 分量和 Y 分量((X(I,J),Y(I,J),I=1,NBPT(IBT)),J=1,NBR(IC)).

除以上数据外,欲绘的等值线的条数以及绘图的格式参数皆通过人机对话方式,按屏幕提示键入.

作为例子,如要求绘制金属铝在(110)面上的相对电子密度分布的等值线图,可将运行程度 5-3 PSPELD 产生的输出数据文件 RHOXY 作为输入文件,运行 CNTOR 生成等值线数据输出文件 CONTR,再以 CONTR 作为本程序的输入文件运行即得. 根据该文件的数据,应取 IXPT=31,IYPT=21,取 NCNT=6,XMIN=0,XMAX=1,XSTEP=0.2,YMIN=0,YMAX=0.7,YSTEP=0.1. 所绘等值线的条数,则可取等于或小于输入文件中已有的等值线条数的任何值. 在输入文件 CONTR 中已有 6 条等值线的数据,故可取 NCNT=6,程序运行后,6 条等值线的各分支线全部绘出. 为了将每一分支线标上相应的函数值 FIC,可分别取 NCNT=1,2,3,4,5,6,将此程序运行六次(只需几分钟),从各分支线出现的先后,就可确定它们各自属於那条等值线. 在屏幕上绘制的等值线图可用微机的屏幕图形打印指令经打印机输出. 结果参见图 5-7(a).

运行指令:类似于程序 7-2 PLTCV2 的运行指令.

七、源程序:PLTCNT・BAS

```
100 DIM X(90,75),Y(90,75),FIC(10),NBPT(75),NBR(10)
110 PRINT "ENTER THE NAME OF THE INPUT DATA FILE:"
120 INPUT "      FILENAME = ",A$
130 PRINT "ENTER THE NUMBER OF THE CURVES:"
140 INPUT "          NCNT = ",NCNT
150 PRINT "ENTER MIN. & MAX. VALUES FOR X-BOUNDARY:"
160 INPUT "     XMIN,XMAX = ",XMIN,XMAX
170 PRINT "ENTER STEP LENGTH FOR SCALLING X-AXIS:"
180 INPUT "         XSTEP = ",XSTEP
190 PRINT "ENTER MIN. & MAX. VALUES FOR Y-BOUNDARY:"
200 INPUT "     YMIN,YMAX = ",YMIN,YMAX
210 PRINT "ENTER STEP LENGTH FOR SCALLING Y-AXIS:"
220 INPUT "         YSTEP = ",YSTEP
240 OPEN A$ FOR INPUT AS #1
250 INPUT #1,NCNTP
260 FOR IC=1 TO NCNTP STEP 1
280 INPUT #1,FIC(IC)
300 NEXT IC
320 NBRT=0
340 FOR IC=1 TO NCNT STEP 1
360 INPUT #1,IIC,FIC(IC),NBR(IC)
380 NBRP=NBRT+1
400 NBRT=NBRT+NBR(IC)
420 FOR IBT=NBRP TO NBRT STEP 1
440 INPUT #1,IIBT,NBPT(IBT)
460 NEXT IBT
480 FOR IBT=NBRP TO NBRT STEP 1
500 FOR I=1 TO NBPT(IBT) STEP 1
520 INPUT #1, X(I,IBT),Y(I,IBT)
540 NEXT I
560 NEXT IBT
580 NEXT IC
600 CLOSE #1
620 SCREEN 2'high reslution
640 CLS:KEY OFF
```

```
660 A01=150:A02=2:A03=540:A04=120
670 VIEW (A01,A02)-(A03,A04), ,1
680 WINDOW (XMIN,YMIN)-(XMAX,YMAX)
700 FOR J=1 TO NBRT STEP 1
710 PSET (X(1,J),Y(1,J))
730 FOR I=2 TO NBPT(J)  STEP 1
750 PSET (X(I,J),Y(I,J))
760 LINE (X(I-1,J),Y(I-1,J))-(X(I,J),Y(I,J)),1
780 NEXT I
790 NEXT J
820 FOR I=0 TO (XMAX-XMIN)/XSTEP STEP 1
830 XM=(A01+XSTEP * I * (A03-A01)/(XMAX-XMIN))/8
840 LOCATE (INT(A04/8)+2),(INT(XM))
860 PRINT (XMIN+I * XSTEP)
880 NEXT I
900 FOR I=0 TO (YMAX-YMIN)/YSTEP STEP 1
920 XX=(A02+YSTEP * I * (A04-A02)/(YMAX-YMIN))/8
940 YY=INT(A01/8)-LEN(STR $ (YMAX-I * YSTEP))
960 LOCATE (INT(XX)+1),YY
980 PRINT (YMAX-I * YSTEP)
990 NEXT I
1000 END
```

§7.3 计算机绘制疏密度图

如§7.2所述，等值线图是准确直观地表示场(如密度场、温度场、应力场、电场、磁场等)的分布形态的一种方法，但由于所取的等值线的数目有限，未画等值线的位置，场的分布情况仍不清楚. 疏密度图是直观地表示场的分布形态的另一种方法，它虽不能象等值线图那样把在某处场的数值标志出来，但它以疏密度对比的形式把整个区域各处的场的相对大小皆表示出来了. 所以，将等值线图和疏密度图互相配合，就既准确地得到了在一些代表位置场的数值，也可以全面地掌握各处场的相对变化. 图5-7正是将等值线图和疏密度图两者配合使用，全面而准确地描述金属Al的

(110)面的相对电子密度分布的例子.

为了绘制疏密度图，首先要将函数关系表示成矩形网格化的数据，即将欲绘疏密度图的数据转换成 X 方向步长为 ΔX，Y 方向步长为 ΔY 的网格点数据，用 X、Y 和 F 三个数组表示. 其中 X 和 Y 贮存 $X-Y$ 平面上矩形网格点的坐标；F 贮存网格点的函数值. 在这种情形下，每个网格点代表一个纵、横边长为 ΔY 和 ΔX 的矩形元，全体矩形元的集合组成上述网格面.

每个网格点的函数值的相对值，可用该点代表的矩形元内的光点数表示，这些光点被随机地撒布在此矩形元内. 这样，整体上就得到了一个以光点的多少来描述该处函数值相对大小的疏密度图.

如果在整个网格面内，函数的最小、最大值分别为 f_{min} 和 f_{max}，则在网格点 (x,y) 处的相对函数值为：

$$p(x,y) = [f(x,y) - f_{min}]/(f_{max} - f_{min}) \qquad (7-5)$$

p 取值在 0 与 1 之间. 可以规定，当函数值达到最大时，该矩形元内有 A 个光点. 也就是说，每个矩形元内的光点数是该处相对函数值的 A 倍. 故 A 是线性放大倍数. 还可引入指数增强幂数 B，此时每个矩形元内的光点数：

$$n(x,y) = Ap^{B}(x,y) \qquad (7-6)$$

当 $B=1$ 时，光点的密度与该处相对函数值成正比，B 增大时，光点的密度随着相对函数值的增加呈 B 次幂增加，使疏密度图的对比度显著提高.

为了提高疏密度图的对比度，线性放大倍数 A 取得愈大愈好（$p=1$ 时，$n=A$；$p=0$ 时，$n=0$）. 随之而来的要求是每个矩形元应尽量取大些，否则当 p 较大时，许多光点出现在此小面积内，其中的部分光点的位置将会重合，导致实际的光点数减少而失真. 但是矩形元面积的增大相当于网格点数目减少，这又会导致计算精确度的下降. 所以，合理地选取网格点和选取适当的线性放大倍数值，是得到准确而清晰的疏密度图的关键.

程序 7-6　绘疏密度图的程序

一、程序名：PLTDNT

二、功能

输入一组自变量 x_i, y_i，以及相应的函数值 $f(x_i, y_i)$ 的网格化数据（$i=1$, IXPT, $j=1$, IYPT），在屏幕上绘制疏密度图，并通过打印机将屏幕上的图形打印输出. 在屏幕 x, y 点处的矩形元内光点数目与该点的函数值成正比（取 $B=1$）或变化显著（取 $B>1$）.

三、原理

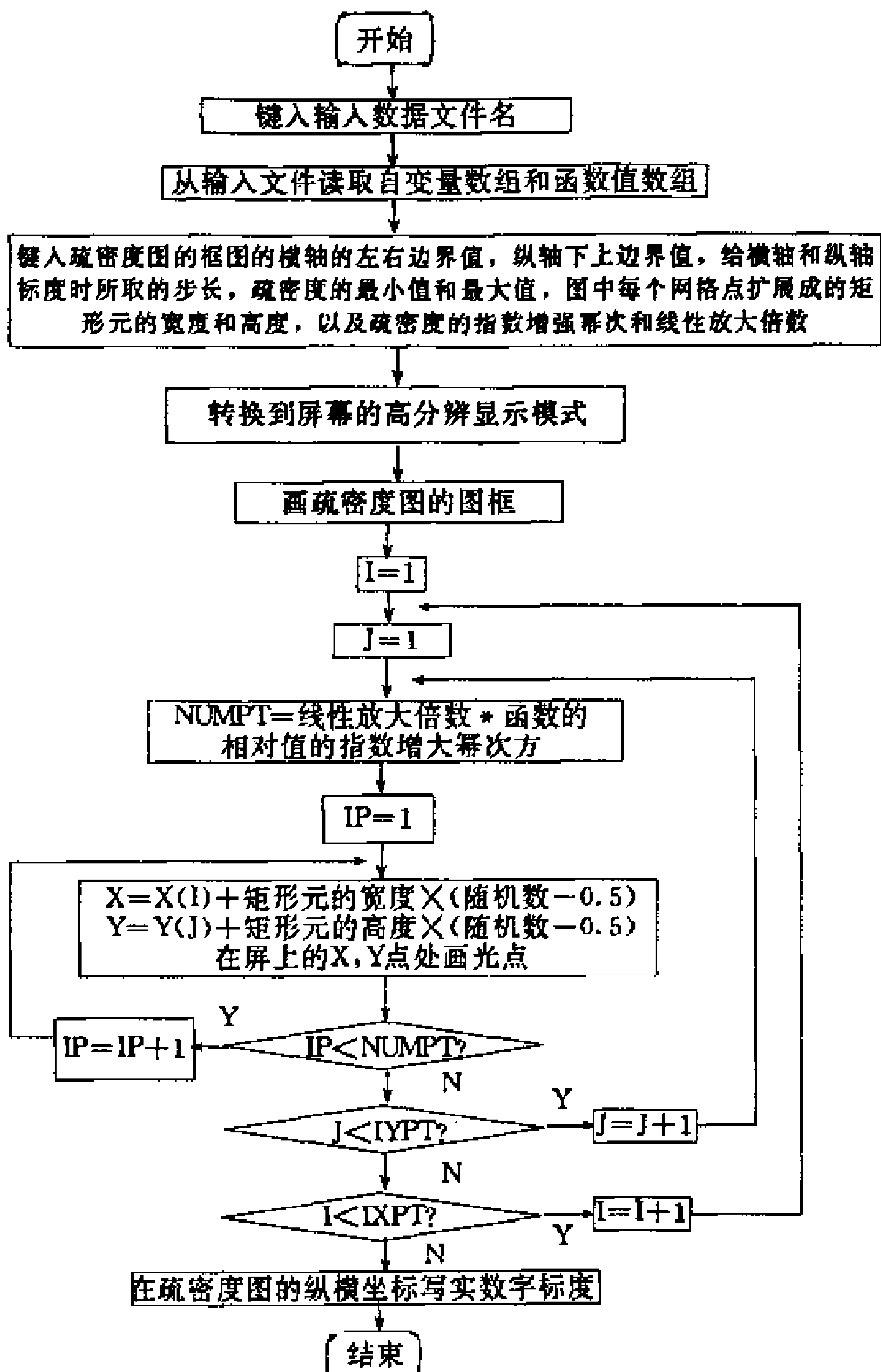
1. 从输入数据文件读取自变量数组 X, Y 和函数值数组 F. 它们代表着图上的 IXPT×IYPT 个网格点，每个点有确定的函数值 f.

2. 每个点扩展成一个矩形元，这 IXPT×IYPT 个矩形元恰好组成一个完整的图.

3. 用每个矩形元内所绘的光点数目来表示该矩形元的中心网格点 (x, y) 的函数值 $f(x, y)$ 的相对值 $p(x, y)$. 这些光点的位置由随机数 RND 确定. 也就是说，每个矩形元中的光点数随 $f(x, y)$ 的增大而增多，并随机地散布在此矩形元内. 这样，总体上就构成用光点的密度来描述该处函数值相对大小的疏密度图.

4. 可用微机的屏幕图形打印指令，将屏幕上绘制的疏密度图用打印机输出.

四、流程图 7－6


开始
键入输入数据文件名
从输入文件读取自变量数组和函数值数组
键入疏密度图的框图的横轴的左右边界值，纵轴下上边界值，给横轴和纵轴标度时所取的步长，疏密度的最小值和最大值，图中每个网格点扩展成的矩形元的宽度和高度，以及疏密度的指数增强幂次和线性放大倍数
转换到屏幕的高分辨显示模式
画疏密度图的图框
I=1
J=1
NUMPT=线性放大倍数＊函数的相对值的指数增大幂次方
IP=1
X=X(I)+矩形元的宽度×(随机数-0.5)
Y=Y(J)+矩形元的高度×(随机数-0.5)
在屏上的X,Y点处画光点
IP<NUMPT?
Y
IP=IP+1
N
J<IYPT?
Y
J=J+1
N
I<IXPT?
Y
I=I+1
N
在疏密度图的纵横坐标写实数字标度
结束

流程图7—6

五、变量说明

* 为输入变量；* * 为从输入数据文件读取的输入变量.

IXPT*，IYPT*：输入文件提供的数据，是在 X 方向和 Y 方向所取的点的数目.

X(I)**，Y(J)**，F(I,J)**：I=1，IXPT，J=1，IYPT，分别是输入文件中的二维自变量数组和函数值数组.

XMIN*，XMAX*，YMIN*，YMAX*：疏密度图的横轴的左、右边界值和纵轴的下、上边界值. 它们应与输入文件提供的 X，Y 数组的最小、最大值一致.

XSTEP*，YSTEP*：分别是给疏密度图的横轴和纵轴标度时所取的步长.

FMIN*，FMAX*：分别是疏密度的最小值和最大值，可参考输入文件提供的函数值 F 数组的最小、最大值选取.

DX*，DY*：组成疏密度图的每个网格点扩展为一个矩形，DX 和 DY 是此矩形元的宽和高，它们应与输入文件提供的自变量 X 和 Y 的步长一致.

POWER：疏密度的指数增强幂次 B. 取 $B=1$ 时，疏密度图上点的密度等于该处函数的相对值 p 的大小，因矩形元内点的数目比例于 p^B，故增大 B 可增强疏密度图的对比度.

AMPL*：疏密度的线性放大倍数 A，也是疏密度图上每个点代表的矩形元内打光点的最大数目. 一般取 AMPL＞4.

NUMPT：疏密度图上每个代表点代表的矩形元内打光点的数目 n，$n(x,y)=A\{[f(x,y)-f_{min}]/[f_{max}-f_{min}]\}^B$.

六、内部函数说明

RND 为 BASICA・COM 中包含的产生随机数的内部函数，

每次调用时，输出一个数值在零到 1 之间的随机数.

七、计算实例

本程序采用预先制备的网格数据文件作输入文件，此文件中数据排列顺序是((X(I),Y(J),F(I,J),I=1,IXPT),J=1,IYPT). X(I),Y(J)是疏密度图上第 I 行，第 J 列的网格点坐标，F(I,J)是该点的函数值，疏密度是此函数值的相对值，除以上数据外，绘图的格式参数皆通过人机对话方式按屏幕提示键入.

作为例子，将程序 5-3 PSPELD 生成的金属铝在(110)面上的相对电子密度分布的输出数据文件 RHOXY 作本程序的输入文件. 根据该文件的数据，相应地取 IXPT=31,IYPT=21,XMIN=0,XMAX=1,XSTEP=0.2,YMIN=0,YMAX=0.7,YSTEP=0.1,DX=0.033,DY=0.035,FMIN=0,FMAX=1.5,POWER=2.0,AMPL=7. 程序运行后，在屏幕上绘制表示金属铝在(110)面上的电子密度分布的疏密度图，可用微机的屏幕图形打印指令经打印机输出. 结果参见图 5-7(*b*).

运行指令：类似于程序 7-2 PLTCV2 的运行指令.

八、源程序：PLTDNT・BAS

```
30 DIM X(61),Y(61),F(61,61)
40 PRINT "ENTER THE NAME OF THE INPUT DATA FILE:"
50 INPUT "        FILENAME = ",A$
60 PRINT "ENTER NUMBER OF GRID POINTS:"
70 INPUT "       IXPT,IYPT = ",IXPT,IYPT
80 OPEN A$ FOR INPUT AS #1
100 FOR I=1 TO IXPT STEP 1
110 FOR J=1 TO IYPT STEP 1
120 INPUT #1, X(I),Y(J),F(I,J)
130 NEXT J
140 NEXT I
150 PRINT "ENTER MIN. & MAX. FOR X-BOUNDARY:"
160 INPUT "       XMIN,XMAX = ",XMIN,XMAX
```

```
170 PRINT "ENTER STEP LENGTH FOR SCALLING X-AXIS:"
180 INPUT "            XSTEP = ",XSTEP
190 PRINT "ENTER MIN. & MAX. FOR Y-BOUNDARY,"
200 INPUT "       YMIN,YMAX = ",YMIN,YMAX
210 PRINT "ENTER STEP LENGTH FOR SCALLING Y-AXIS:"
220 INPUT "            YSTEP = ",YSTEP
230 PRINT "ENTER WIDTH & LENGTH OF A GRID POINT:"
240 INPUT "            DX,DY = ",DX,DY
250 PRINT "ENTER MIN. & MAX. OF DENSITY POINTS:"
260 INPUT "       FMIN,FMAX = ",FMIN,FMAX
270 PRINT "ENTER THE POWER:"
280 INPUT "            POWER = ",POWER
290 PRINT "ENTER THE AMPLIFICATION:"
300 INPUT "             AMPL = ",AMPL
400 SCREEN 2'high reslution
420 CLS:KEY OFF
430 A01=150:A02=2:A03=490:A04=120
440 VIEW (A01,A02)-(A03,A04), ,1
450 WINDOW (XMIN,YMIN)-(XMAX,YMAX)
470 FOR I=1 TO IXPT STEP 1
480 FOR J=1 TO IYPT STEP 1
490 IF F(I,J) < FMIN THEN F(I,J)=FMIN
500 ANUMPT=((F(I,J)-FMIN)/(FMAX-FMIN))^POWER
520 NUMPT=INT(AMPL * ANUMPT)
530 FOR K=1 TO NUMPT STEP 1
540 X=X(I)+DX * (RND-.5)
550 Y=Y(J)+DY * (RND-.5)
560 PSET(X,Y)
570 NEXT K
580 NEXT J
590 NEXT I
600 FOR I=0 TO (XMAX-XMIN)/XSTEP STEP 1
610 XM=(A01+XSTEP * I * (A03-A01)/(XMAX-XMIN))/8
620 LOCATE (INT(A04/8)+2),(INT(XM))
640 PRINT (XMIN+I * XSTEP)
660 NEXT I
680 FOR I=0 TO (YMAX-YMIN)/YSTEP STEP 1
700 XI=(A02+YSTEP * I * (A04-A02)/(YMAX-YMIN))/8
```

```
720 X2=INT(A01/8)-LEN(STR$(YMAX-I*YSTEP))
740 LOCATE (INT(X1)+1),X2
760 PRINT (YMAX-I*YSTEP)
780 NEXT I
800 END
```

九、注意

由于屏幕上绘的图不大，故网格点不能取得太多，否则因每个矩形元的面积太小，对于高密度区域，光点较多而导致不少光点互相重叠，不能反映真正的光点数(疏密度)．

§7.4 孤子运动与计算机动态图形显示

在计算机实验和计算机模拟工作中，把每时刻计算机运行得到的结果及时地以图形的形式显示在屏幕上，可以直观形象地反映事物的发展、演化过程．

动态图形显示要求计算机将当前时刻的图形在屏幕上显示出来，并将前一时刻的图形从屏幕上消去．这样我们在屏幕上看到的就是一个随时间变化的动态图形．在屏幕上显示光点用汇编子程序 PLOT 或 BASIC 命令 PSET 皆能实现，而在屏幕上消除光点可用汇编子程序 PLOT 或 BASIC 命令 PRESET 达到．为了识别屏幕上现有的光点分布状况，还要调用汇编子程序 GET．上述绘图用的汇编子程序将在程序 7-7 SOLITN 的说明中详述，而有关的 BASIC 绘图命令已在程序 7-2 PLTCV2 中详细说明，程序 1-3 EDGDSL 和程序 1-4 DSLMOV 就是计算机动态图形显示的例子．程序 7-7 SOLITN 关于孤子运动的演示也是一例．

某些非线性微分方程具有特殊的孤立波解．孤立波的重要特征是，其波形和速度不随时间变化．如果两孤立波在相互作用后各自波形仍不改变，则称为孤立子，或简称孤子．物理学中的一些重要方程，如 Klein-Gordon 方程和薛定谔方程等都具有孤子解．

近年来孤子的概念被广泛用在许多学科领域. 大到宇宙中的涡旋星云,小到微观的基本粒子,都在一定程度上具有孤子的性质. 孤子的存在和作用是不容置疑的. 位错作为晶体中的一种孤子缺陷,极大地影响金属的强度;由于聚乙炔的载流子不是通常的电子和空穴,而是孤子,微量掺杂可使反式聚乙炔的电导率提高 10^{12} 数量级,达到铜的导电性;激光在介质中的自聚焦,开拓了光孤子通信的诱人前景;此外,超导体中的磁通量、流体中的涡旋、液晶中畴壁的运动,以至神经网格中信号的传递,皆可归结为孤子运动形态.

孤子的概念起源于孤波——一种在水面上传播保持形状不变的孤立的波峰. 其运动状态可为 KdV 方程描述:

$$\frac{\partial\psi}{\partial t}+\alpha\psi\frac{\partial\psi}{\partial x}+\frac{\partial^3\psi}{\partial x^3}=0 \qquad (7-7)$$

此处 ψ 表示波的幅度,α 是常数. 这是一个非线性方程,存在如下的解:

$$\psi(x,t)=\frac{12}{\alpha}\mathrm{sech}^2(x-4t) \qquad (7-8)$$

它表征一个孤立的波峰,波峰中心高为 $12/\alpha$,随着距离 x 的增加,波的幅度按指数律衰减到零,从(7—8)式可知,此波峰中心传播速度 $v_c=\frac{x_c}{t}=4$.

孤波为什么能在传播时不弥散而保持固定的形状呢? 由傅里叶分析得知,孤立的波峰是由许多不同波长的平面波叠加而成,当此波峰在介质中传播时,由于不同波长的平面波速度不同,经过一段时间后,波峰就弥散开来,不能保持原来的波形了,此即色散效应;当介质中存在非线性效应时,低频成分的能量可能通过非线性作用(例如倍频、和频过程)而转移向高频成分,这也导致孤立的波峰在传播时变形. 只有在色散和非线性效应所产生的影响恰好相消时,波峰的形状才可保持不变而得到孤波. 在一定条件下,KdV 方程描述的波可符合上述情况. 考察(7—7)式,它的第二项是非线

性项，去掉第二项，只留下第一和第三两项则组成具有色散的线性波动方程. 所以(7－7)式同时包含了这两种效应. 通过选择适当的参数，使两者对波峰产生的变形相互抵消，就能形成如(7－8)式表述的，以一定速度 v_c 运动，而形状保持不变的孤波.

孤波具有如下三个特性. 1 定域性：波形集中在一定范围内，超出此范围，波幅很快趋于零，因此波动的能量也局域在此有限范围之内. 2. 稳定性：在传播过程中波形保持不变，其传播速度也保持恒定. 3. 完整性：两孤波相碰再度分离以后，波形恢复到原来形状，传播速度也不改变. 具有这三个性质的孤波，可以作为粒子来处理，称为孤子.

孤子理论的数学公式是严格的，但缺乏直观性. 我们可以根据有关公式，用计算机在屏幕上将孤子的运动，两孤子的碰撞，以及当孤子与反孤子分离得很远后，在其中部的一个小区域内的定域振动(呼吸子)动态地显示出来.

克莱(Klein)和高登(Gordon)推导了一个荷电粒子在电磁场中运动的相对论波动方程. 在自由粒子的特殊情形，克莱-高登方程成为：

$$\nabla^2\psi - \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} = \left(\frac{mc}{\hbar}\right)^2\psi \qquad (7-9)$$

取原子单位($\hbar=m=e=1$)和 $c=1$，并将其推广为考虑了非线性效应，则对于势函数 V，有如下形式：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \nabla^2\psi + V'(\psi) = 0 \qquad (7-10)$$

如取 $V'(\psi)=\sin\psi$，在一维情形，得到 Sine-Gordon 方程：

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial t^2} - \frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \sin\psi = 0 \qquad (7-11)$$

以 U 表示孤子的运动速度，作坐标变换 $X=x-Ut$，令 $\psi(x,t)=f(X)$，则(7－11)式成为

$$(U^2-1)\frac{d^2f}{dX^2} + \sin f = 0 \qquad (7-12)$$

下面讨论 Sine-Gordon 方程的几个与孤子运动有关的解.

一、单孤子的运动

将(7—12)式对 f 积分,得到

$$\frac{1}{2}(U^2-1)\left(\frac{df}{dX}\right)^2-\cos f=A-1 \qquad (7-13)$$

取$(A-1)$作积分常数,是为了以后表述的方便.利用三角公式 $\cos f=1-2\sin^2\left(\frac{f}{2}\right)$,上式成为

$$\frac{1}{2}(U^2-1)\left(\frac{df}{dX}\right)^2=A-2\sin^2\left(\frac{f}{2}\right)\equiv G(f) \qquad (7-14)$$

如取 $U^2<1, A=0, G\to 0$,得到单孤子解:

$$f(X)=4\mathrm{tg}^{-1}\{\exp[(X-X_0)/\sqrt{1-U^2}]\} \quad (7-15)$$

由此式可见(可参阅后面类似的图 7-3,当 X 从 $-\infty$ 经过 X_0 到 $+\infty$ 时,f 从 0 达到 π 再增至 2π. 在左半边,波形的幅度是常数 0,在右半边是 2π,在此两段水平直线之间有一逐渐过渡区域,其波形象一个台阶,这是一种具有扭结(Kink)形式的孤子. 通常将上述 f 从 0 到 2π 的扭结称为正孤子,而把 f 从 2π 到 0 的扭结称为反孤子(常把正孤子简称为孤子). 上述扭结也可称为畴壁,左、右两个均匀的畴为畴壁隔开.

(7—15)式的形式与用位错的点阵模型计算的刃型位错的位移场 $u_x(x)$(它表征原子沿 x 方向偏离于理想晶体中位置的位移)相似.

$$u_x(x)=-\frac{b}{2\pi}\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{x}{\xi}\right), \xi=\frac{a}{2(1-\nu)} \qquad (7-16)$$

式中 a 为原子间距,b 为柏格斯矢量,ν 为泊松比,ξ 为位错半宽度(当 $x=\pm\xi$ 时,$u_x=\mp\left(\frac{b}{8}\right)$,为无穷远处 u_x 值的一半). 所以位错是晶体中的一种孤子缺陷.

取积分常数 $X_0=0$,并不失普遍性. 将 X 代回原坐标 x,t,则

单孤子解(7－15)可写成

$$\psi(x,t) = 4\mathrm{tg}^{-1}\{\exp[(x - Ut)/\sqrt{1-U^2}]\} \quad (7-17)$$

将(7－15)式取微商，得到

$$\frac{df(X)}{dX} = \pm \frac{2\mathrm{sech}\{(X - X_0)/\sqrt{1-U^2}\}}{\sqrt{1-U^2}} \quad (7-18)$$

或写成

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} = \pm \frac{2\mathrm{sech}\{(x - Ut)/\sqrt{1-U^2}\}}{\sqrt{1-U^2}} \quad (7-19)$$

$\frac{df(X)}{dX}$和$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x}$的形状是一个孤立的波峰，所以是具有波峰形状的孤子.(7－18)和(7－19)两式的＋号和－号分别对应于正、反孤子，波峰中心高为$\frac{2}{\sqrt{1-U^2}}$.此两式是表征一个孤子以速度U运动的方程，图 7-3 是根据此两式编制的演示孤子运动的程序 7-7 SOLITN 运动时在不同时刻显示在屏幕上的图象.

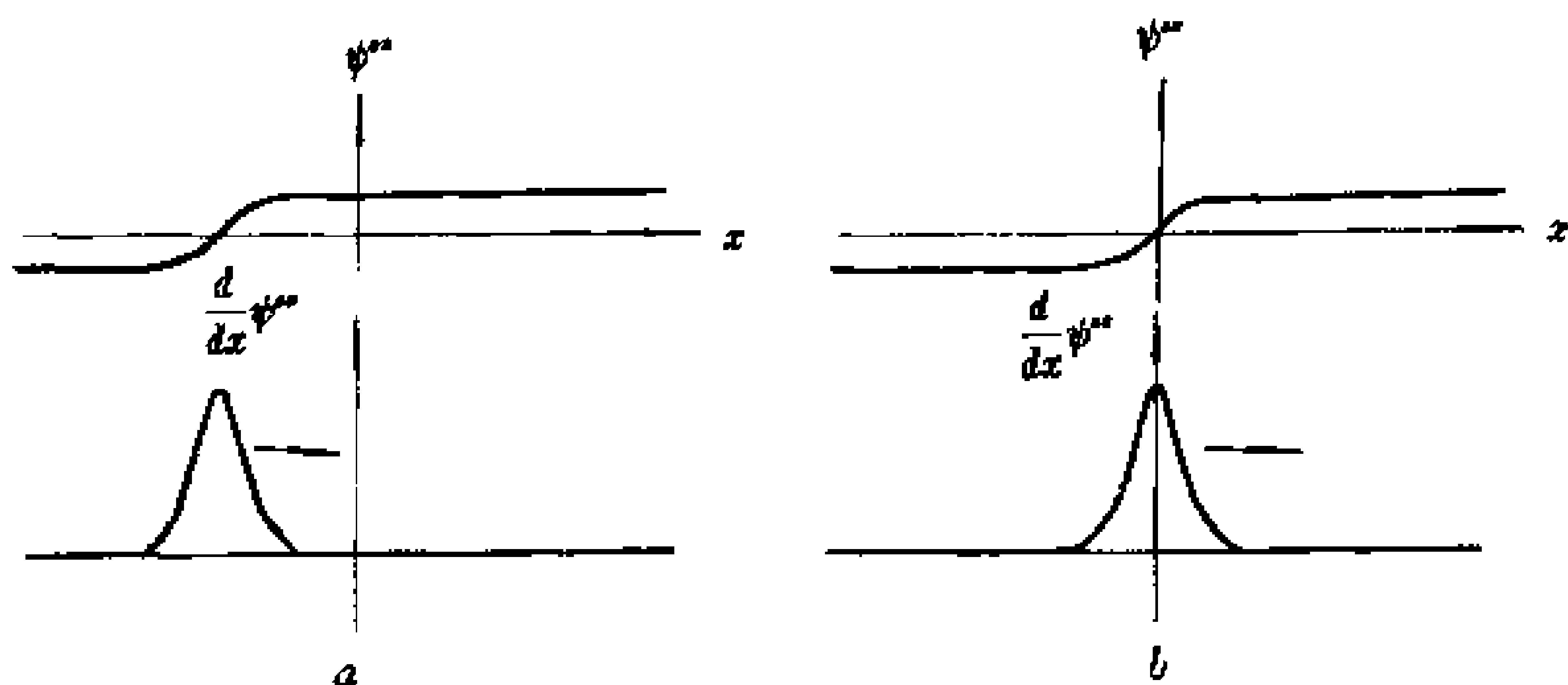


图 7-3　一个正孤子在一维链上从左向右运动在 t_1 和 t_2 两个时刻的图象($t_2>t_1$)

$(a)\ t=t_1$　　$(b)\ t=t_2$

二、两个同号孤子的相互作用

单孤子解(7－15)提示我们作变换

$$\varphi \simeq \mathrm{tg}\left(\frac{1}{4}\psi\right) \tag{7-20}$$

可能便于求出方程的另一些解，此时 Sine-Gorden 方程(7－11)成为

$$(1+\varphi^2)\left(\frac{\partial^2\varphi}{\partial t^2}-\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2}+\varphi\right)-2\varphi\left[\left(\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)^2-\left(\frac{\partial\varphi}{\partial t}\right)^2+\varphi^2\right]=0 \tag{7-21}$$

将 $\varphi(x,t)$ 分离成只含 x 和只含 t 的两个函数 $f(x)$、$g(t)$，设有

$$\varphi(x,t)=\frac{f(x)}{g(t)} \tag{7-22}$$

将它代入(7－21)式，并令 $f'=\frac{df}{dx}, g'=\frac{dg}{dt}$，则给出

$$(f^2+g^2)\left(\frac{f''}{f}+\frac{g''}{g}\right)+f^2-g^2=2(f'^2+g'^2) \tag{7-23}$$

采用三角函数恒等式 $\sin\psi=4\varphi(1-\varphi^2)/(1+\varphi^2)^2$，得到

$$\frac{1}{(f^2)'}\left(\frac{f''}{f}\right)'=-\frac{1}{(g^2)'}\left(\frac{g''}{g}\right)'=2\mu \tag{7-24}$$

式中的 μ 是分离常数，上式是两个独立的微分方程，经两次积分后成为

$$\begin{cases}\frac{1}{2}f'^2=\frac{1}{2}\mu f^4+\frac{1}{2}c_1f^2+c_2\\ \frac{1}{2}g'^2=-\frac{1}{2}\mu g^4+\frac{1}{2}d_1g^2+d_2\end{cases} \tag{7-25}$$

此处 c_1, c_2, d_1, d_2 皆为积分常数. 将(7－25)式代入(7－23)式，可知 $c_1-d_1=1, c_2+d_2=0$. 可改写(7－25)式为

$$\begin{cases}f'^2=\mu f^4+(1+\lambda)f^2+\nu\\ g'^2=-\mu g^4+\lambda g^2-\nu\end{cases} \tag{7-26}$$

式中出现常数 μ,λ 和 ν. 如果令 $\mu=0$ 和 $\lambda>0$,上式成为

$$\begin{cases} f'^2 = (1+\lambda)f^2 + \nu \\ g'^2 = \lambda g^2 - \nu \end{cases} \tag{7-27}$$

其解为

$$\begin{cases} f(x) = \pm\sqrt{\dfrac{\nu}{1+\lambda}}\sinh[\sqrt{1+\lambda}(x-x_0)] \\ g(t) = \pm\sqrt{\dfrac{\nu}{\lambda}}\cosh[\sqrt{\lambda}(t-t_0)] \end{cases} \tag{7-28}$$

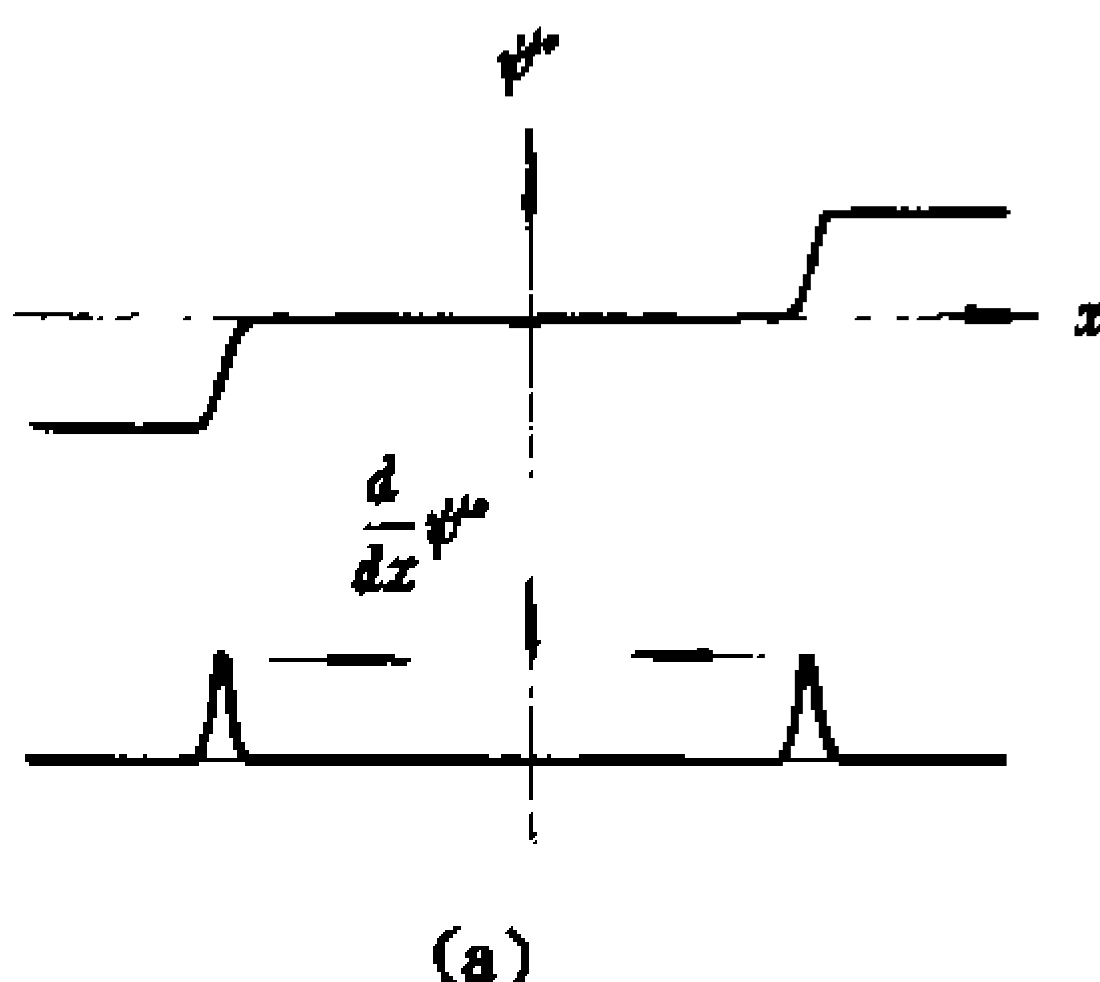
此式是 $\nu>0$ 的解;如果 $\nu<0$,只需将(7—28)式中的 sinh 和 cosh 互换,并以 $-\nu$ 代替 ν 即可. 令积分常数 $x_0=0$,$t_0=0$ 也不会失去普遍性. 从(7—28)式得到方程(7—20)和(7—22)的解(此解与 ν 值无关):

$$\psi(x,t) = 4\mathrm{tg}^{-1}\left\{\frac{U\sinh(x/\sqrt{1-U^2})}{\cosh(Ut/\sqrt{1-U^2})}\right\} \tag{7-29}$$

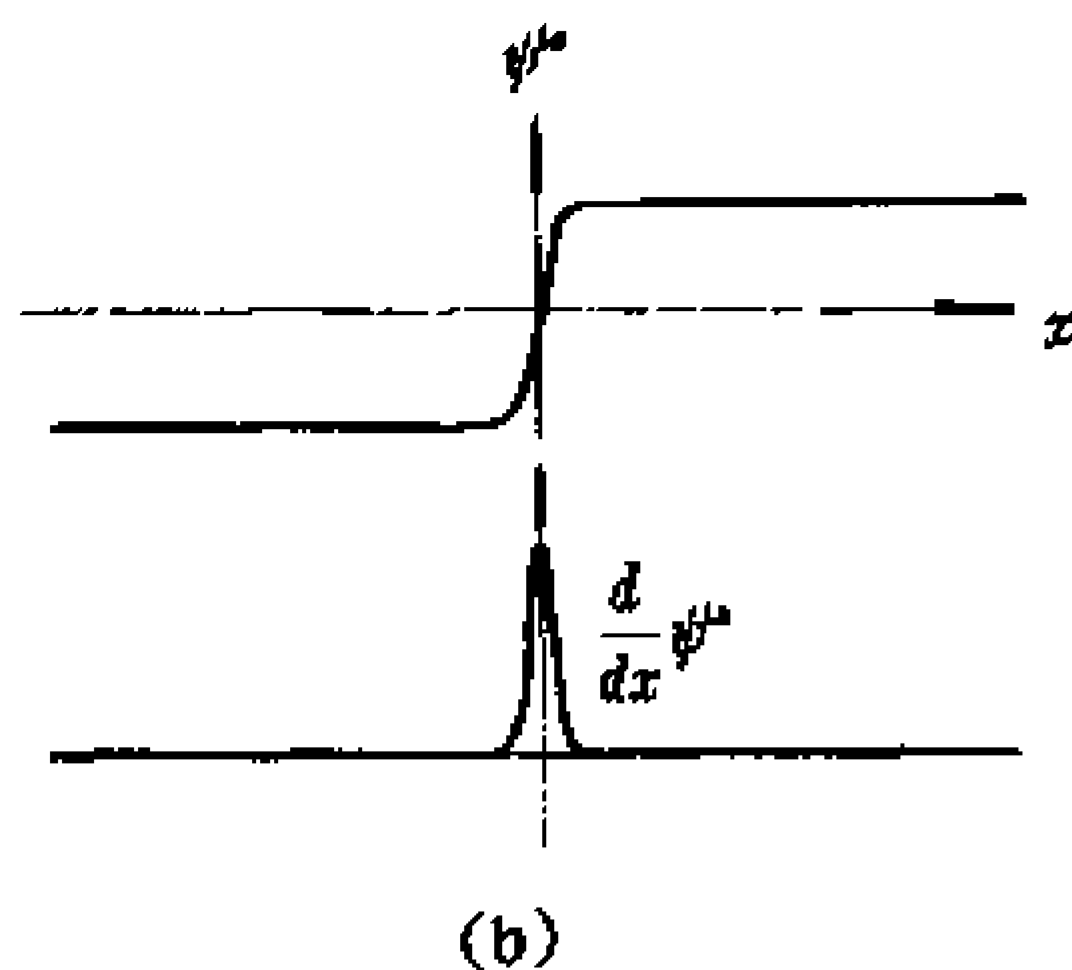
式中作了代换 $\lambda=U^2/(1-U^2)$. 由于 $\lambda>0$,所以 $0<U^2<1$. 对上式取 x 的偏微商,得到

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x} = \frac{4U\cosh(x/\sqrt{1-U^2})\cosh(Ut/\sqrt{1-U^2})}{\sqrt{1-U^2}\{\sinh^2(x/\sqrt{1-U^2})+\cosh^2(Ut/\sqrt{1-U^2})\}} \quad (U>0) \tag{7-30}$$

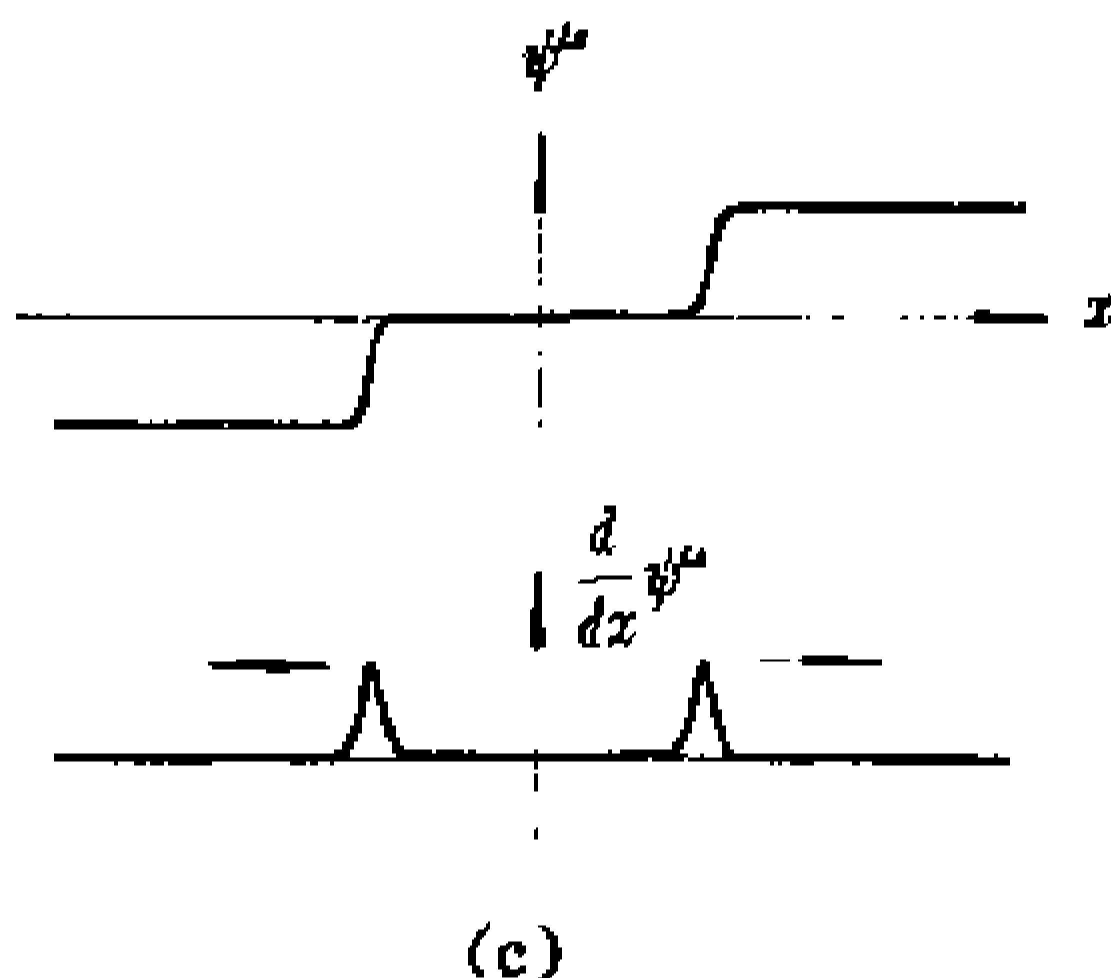
(7—29)和(7—30)式是两同号孤子相互作用的解. 图 7-4 是根据上述两式编制的程序 7-7 SOLITN 运行时,在三个不同时刻显示在屏幕上的图象. 从图可见(7—29)式表示一对扭结形的正孤子,而(7—30)式是一对波峰形的正孤子. 它们各自以速度 U 相向运动,经碰撞后各自弹回,其形状和速度值(因而能量值)不因相互作用而改变.



(a)



(b)



(c)

图 7-4　一对正孤子从一维链的左右两端相向运动(*a*)；两孤子相遇(*b*)；作弹性碰撞后各自折回(*c*)．整个运动过程中各孤子运动速度大小不发生变化，能量无损失．

三、呼吸子

如果取 $\mu=0,\nu>0$ 和 $\lambda<0$，并写 $\lambda=-\omega^2$，则(7－26)式成为

$$\begin{cases} f'^2 = (1-\omega)^2 f^2 + \nu \\ g'^2 = -\omega^2 g^2 - \nu \end{cases} \tag{7-31}$$

由此得到

$$\psi(x,t) = 4\text{tg}^{-1}\left\{\frac{\sqrt{1-\omega^2}\sin(\omega t)}{\omega\cosh(\sqrt{1-\omega^2}x)}\right\}$$
$$(0<\omega<1) \tag{7-32}$$

此解具有周期 $T=\frac{2\pi}{\omega}$．当 $\omega t=n\pi(n=0,\pm1,\cdots\cdots)$时，$\psi(x,t)\equiv0$；当 $\omega t=2n\pi+\frac{\pi}{2}$时，对于各点 x 皆达到其正的极大幅值 $4\text{tg}^{-1}\{\text{sech}(\sqrt{1-\omega^2}x)\}$；而当 $\omega t=2n\pi-\frac{\pi}{2}$时，$\psi$ 在各点 x 取负的极大幅值．图 7-5 是根据(7－32)式编制的程序 7-7 SOLITN 运行时四个不

同时刻显示在屏幕上的图象.从图可见,(7—32)式表征局域在某个空间小区域发生的随时间周期性变化的振动,很象呼吸的起伏过程,故取名为呼吸子.与一般孤子的运动方式不同,呼吸子不能离开所在小区域(定域性),它类似于定域的驻波,是一种定域振动.在反式聚乙炔中,当电子-空穴对演变为孤子-反孤子对以后,孤子与反孤子以一定速度相互分离.孤子与反孤子分离得很远之后,在其中部的小区域内仍存在这种定域振动,也就是说激发产生了呼吸子.

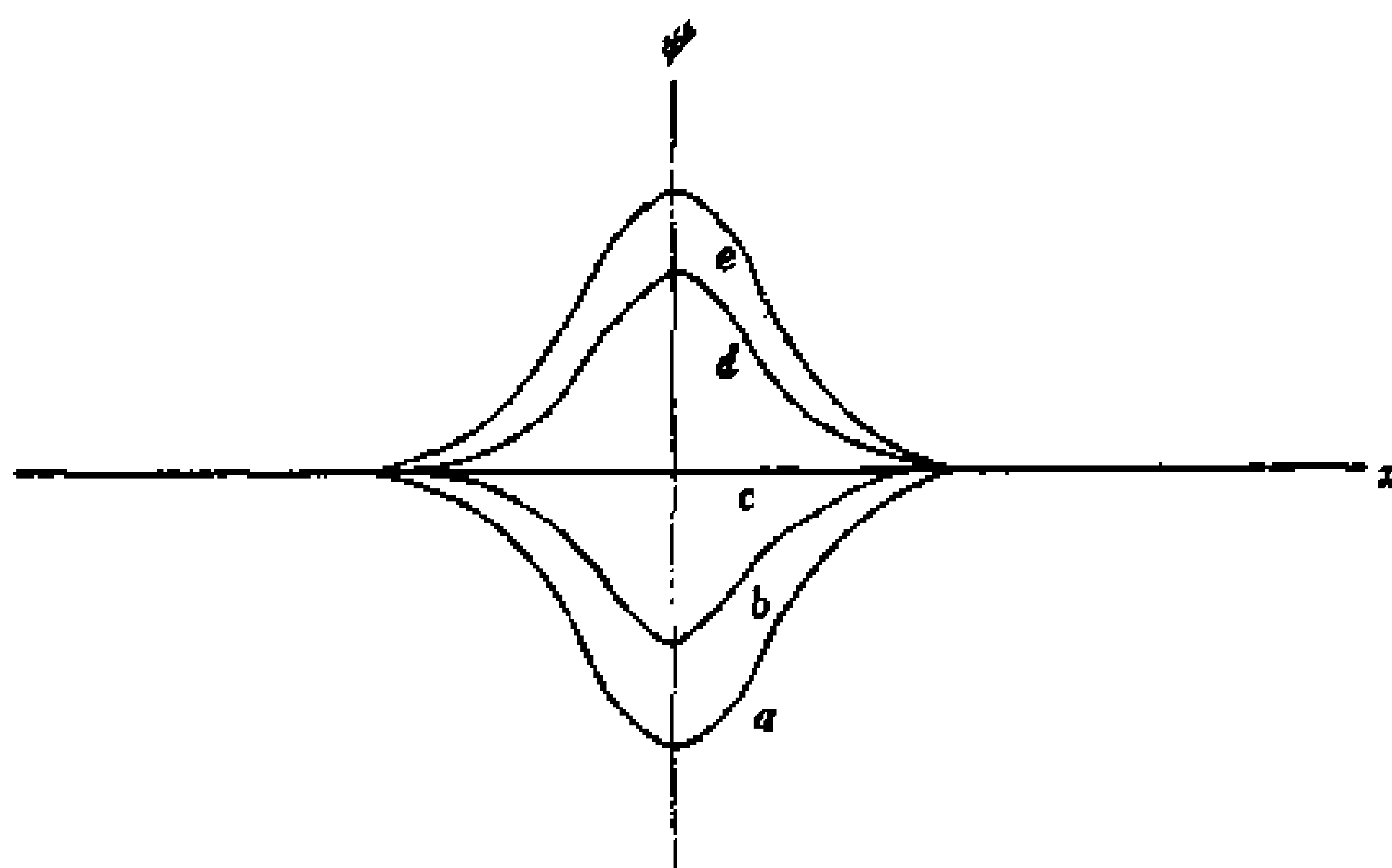


图 7-5　呼吸子运动时在不同时刻的图象:
瞬时位置依次为 *abcdedcbab*…

程序 7-7　孤子运动、双孤子碰撞以及呼吸子运动的演示

一、程序名:SOLITN

二、功能

基于 Sine-Gorden 方程的解,输入孤子的高度、宽度和运动速

度，在屏幕上显示孤子的运动或两同号孤子的碰撞；输入呼吸子的高度、宽度和频率，在屏幕上显示呼吸子的运动.

三、原理

1. 按(7－17)、(7－29)和(7－32)式分别计算 Sine-Gorden 方程的单孤子解 $\psi^{u}(x,t)$，双孤子解 $\psi^{s}(x,t)$和呼吸子解 $\psi^{b}(x,t)$.

2. 按(7－19)和(7－30)式分别计算单孤子解和双孤子解的偏微商$\frac{\partial}{\partial x}\psi^{u}(x,t)$和$\frac{\partial}{\partial x}\psi^{s}(x,t)$.

3. 以横坐标表示一维链的 x 值，纵坐标表示 ψ 或$\frac{\partial\psi}{\partial x}$的值. 在屏幕上，用白色光点表示在 x 处 $\psi(x,t)$和$\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t)$的幅度.

4. 每次将 t 增加一个小量 Δt，计算 $\psi(x,t+\Delta t)$和$\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t+\Delta t)$的值. 在屏幕上消去上一时刻的光点并画上当前时刻的光点，以此在屏幕上演示单孤子的运动、双孤子的碰撞和呼吸子运动的图象.

四、流程图 7－7

五、变量说明

* 为输入变量. 各量皆取相对单位.

ITYPE*：模拟类型选择参数：1(单孤子)，2(双孤子)，3(呼吸子).

H*：孤子或呼吸子的高度 h.

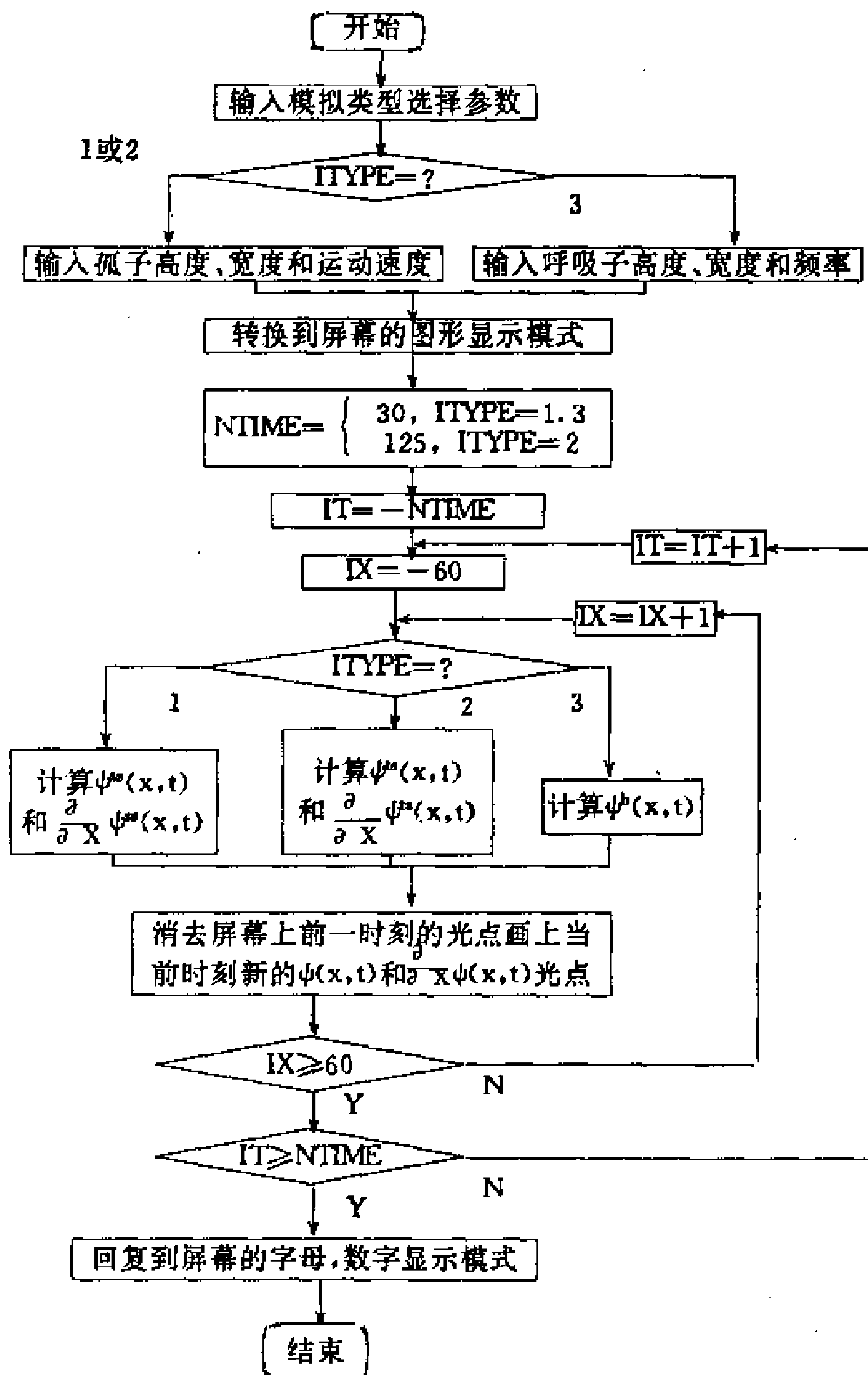
B*：孤子或呼吸子的宽度 b.

V*：孤子的运动速度 U，$0<U<1$.

W*：呼吸子的呼吸频率 ω. $0<\omega<1$.

IT：时刻 t.

IX：横坐标 x.



流程图7—7

PSAI，DPSIDX：分别是 $\psi(x,t)$ 及其偏微商 $\frac{\partial}{\partial x}\psi(x,t)$，为纵坐标.

六、子程序说明

下面介绍在屏幕上画图时常用的 SCREEN,PLOT 和 GET 汇编子程序.本程序中未用到 GET,但在程序 1-4 DISMOV 中用到它.

1. SCREEN(IC)

汇编子程序.用于选择屏幕的显示模式.常用的选择有:

IC	模　　式	适配卡
0	40×25(320×200)黑白字母数字	彩色,PC_{jr},EGA
1	40×25(320×200)彩色字母数字	彩色,PC_{jr},EGA
2	80×25(640×200)黑白字母数字	彩色,PC_{jr},EGA
3	80×25(640×200)彩色字母数字	彩色,PC_{jr},EGA
4	320×200 黑、绿、红、白四色图形	彩色,PC_{jr},EGA
5	320×200 黑白图形(4 灰色阴影-PC_{jr})	彩色,PC_{jr},EGA
6	640×200 黑白图形	彩色,PC_{jr},EGA
7	80×25(720×350)黑白字母数字	单色,EGA

所以,采用 SCREEN 转换屏幕的显示模式时,IC 的值的选取应与所用微机的显示器和适配卡的型号一致.在屏幕上显示的图形的质量决定于所用的显示器质量.显示器的分辨度高,则图形更逼真.

2. PLOT(IX,IY,IC)

汇编子程序.在屏幕上的(IX,IY)点显示光点.IC 为颜色码,通常的选择为 0(黑色),1(绿色),2(红色),3(白色).IC=0 用于消除屏幕上已有的光点.

3. GET(IX,IY)

汇编子程序.将屏幕上在(IX,IY)点的颜色码的值赋给 GET.使用时,在它出现的程序段应加类型说明语句:INTEGER GET.

七、计算实例

1. 单孤子的运动：取 ITYPE＝1，孤子高度 $h=13$，宽度 $b=5$，速度 $U=0.5(0<U<1)$. 在屏幕上同时显示 $\psi^u(x,t)$和$\frac{d}{dx}\psi^u(x,t)$的图象，见图 7-3，它演示正孤子从一维链的左端到右端的运动.

2. 两同号孤子的相互作用：取 ITYPE＝2，孤子高度 $h=13$，宽度 $b=1(1\leqslant b\leqslant 1.6)$，速度 $U=0.5(0<U<1)$. 在屏幕上同时显示 $\psi^u(x,t)$和$\frac{d}{dx}\psi^u(x,t)$的图象，它演示分别位于一维链两端的两个正孤子相向运动，碰撞后各自折回链端的相互作用过程，见图 7-4.

3. 吸呼子的运动：取 ITYPE＝3，呼吸子高度 $h=30$，宽度 $b=5$，呼吸频率 $\omega=0.5(0<\omega<1)$. 在屏幕上显示 $\psi^b(x,t)$图象，它演示呼吸子局域在一维链的某一小区域作呼吸运动，见图 7-5.

本程序运行时，采用人机对话方式按屏幕提示以自由格式键入输入数据.

运行指令：SOLITN

八、源程序：SOLITN・FOR

```
                  PROGRAM SOLITN
      INTEGER PSAI(140),DPSIDX(140)
      DATA PSAI(1),DPSIDX(1)/1,1/,
     /        IX0,IY10,IY20,IY30/150,70,100,150/
      DATA PI/3.1415926/
      WRITE (*,'(" SELECT THE TYPE FOR SIMULA"
     /,"TIONS:"/3X,"[INPUT 1(SINGLE SOLITON)"
     /,",2(TWO SOLITONS), OR 3(BREATHER)] "\)')
      READ (*,*) ITYPE
      GO TO (10,10,20) ITYPE
10    WRITE (*,'(" INPUT THE HEIGHT OF ",
     /              "SOLITON:  h = "\)')
      READ (*,*) H
```

```
      WRITE ( * ,'(" INPUT THE WIDTH OF SOLITON:"
     /                   ,"     b = "\)')
      READ ( * , * ) B
      WRITE ( * ,'(" INPUT THE VELOCITY OF ",
     /                   "SOLITON: v = "\)')
      READ ( * , * ) V
      GO TO 30
20    WRITE ( * ,'(" INPUT THE HEIGHT OF ",
     /                   "BREATHER:     h = "\)')
      READ ( * , * ) H
      WRITE ( * ,'(" INPUT THE WIDTH OF ",
     /                   "BREATHER:     b = "\)')
      READ ( * , * ) B
      WRITE ( * ,'(" INPUT THE FREQUENCY OF ",
     /                   "BREATHER: w = "\)')
      READ ( * , * ) W
30    CALL SCREEN(4)
      IF(ITYPE.EQ.3) GO TO 40
      V1=SQRT(1-V*V)
      V2=V/V1
      GO TO 50
40    W1=SQRT(1-W*W)
      W2=W1/W
50    NTIME=30
      IF(ITYPE.EQ.2) NTIME=NTIME*4+5
      DO 140 NT=-NTIME,NTIME
      L=0
      DO 140 NX=-60,60
      L=L+1
      IX=IX0+NX
      CALL PLOT(IX,PSAI(L),0)
      GO TO (60,70,90) ITYPE
60    Z1=FLOAT(NX)/V1/B
      Z2=V2*FLOAT(NT)
      F1=ATAN(EXP(Z1-Z2))
      GO TO 80
70    Z1=FLOAT(NX)/V1/B
      Z2=V2*FLOAT(NT)
```

```
      F1=ATAN(V * SINH(Z1)/COSH(Z2))
80    PSAI(L)=IY10-INT(F1 * H)
      GO TO 100
90    Z1=FLOAT(NX) * W1/B
      Z2=W * FLOAT(NT)
      C1=COSH(Z1)
      S1=SIN(Z2)
      FF=W2 * S1/C1
      F1=ATAN(FF)
      PSAI(L)=IY20-INT(F1 * H)
100   CALL PLOT(IX,PSAI(L),3)
      IF(ITYPE.EQ.3) GO TO 140
      CALL PLOT(IX,DPSIDX(L),0)
      GO TO (110,120,140) ITYPE
110   F2=1.0/(V1 * COSH(Z1-Z2))
      GO TO 130
120   C1=COSH(Z1)
      C2=COSH(Z2)
      S1=SINH(Z1)
      F2=C1 * C2/(S1 * S1+C2 * C2)
130   DPSIDX(L)=IY30-3 * INT(F2 * H)
      CALL PLOT(IX,DPSIDX(L),3)
140   CONTINUE
      PAUSE ' '
      CALL SCREEN(2)
      STOP
      END
```

附　　录

I．矩阵的特征值与特征向量

矩阵方法被广泛用于固体的电子结构及物理性质的计算，其中很重要的一环是求实对称矩阵的特征值和特征向量. 目前，雅可比法是广泛用来求实对称阵全部特征值与特征向量的方法，属于解特征值问题的变换法. 其基本思想是把对称阵 A 经一系列正交相似变换化为一个对角阵. 对角阵的对角元就是 A 的特征值，而由所作正交变换的矩阵的乘积可求特征向量.

一、特征值问题的引入

下面，以量子力学中的薛定谔方程的矩阵表示为例，引入特征多项式及特征根求解问题，设 ψ 为体系波函数，E 为体系的总能量，$\hat{H}$ 是哈密顿算符，那么系统单电子薛定谔方程为

$$\hat{H}\psi = E\psi \qquad \text{(附录 1 − 1)}$$

将各量写成矩阵形式有：

$$H = \begin{pmatrix} H_{11} & H_{12} & H_{13} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} & H_{23} & \cdots & H_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ H_{n1} & H_{n2} & \vdots & & H_{nn} \end{pmatrix}$$

$$\psi = \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \\ \vdots \end{pmatrix} \qquad \text{(附录 1－2)}$$

$$E = \begin{pmatrix} E & & & \\ & E & & 0 \\ & & \ddots & \\ 0 & & & E \end{pmatrix}$$

将(附录 1－2)代入(附录 1－1)式得

$$\sum_j (H_{ij} - E\delta_{ij})\Phi_j = 0, i = 1,2,\cdots n \qquad \text{(附录 1－3)}$$

方程(附录 1－3)有非零解的充要条件是

$$|H - EI| = 0 \qquad \text{(附录 1－4)}$$

即

$$\begin{vmatrix} H_{11} - E & H_{12} & \cdots & H_{1n} \\ H_{21} & H_{22} - E & \cdots & \cdots \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \vdots & \vdots & & H_{nn} - E \end{vmatrix} = 0$$

(附录 1－5)

把行列式展开，左端为 E 的 n 次多项式 $f_H(E)$ 按 E 的降幂次序排列，则有

$$f_H(E) = a_n E^n + a_{n-1} E^{n-1} + \cdots\cdots + a_2 E^2 + a_1 E + a_0 = 0$$

(附录 1－6)

(附录 1－6)称为矩阵 H 的特征多项式，是一个 n 次的高次方程. 由(附录 1－6)式可以求得 n 个根，进而求方程组(附录 1－3)的特征向量 Φ_j，这对于 n 较小的情况是可行的. 这时问题变成了求哈密顿矩阵 H 的特征根及特征向量.

因为 $\hat{H}$ 为厄米算符，所以哈密顿矩阵 H 为厄米矩阵，而厄米矩阵的本征值必为实数，故若矩阵 H 为复数，只需求解其实数部分的特征根就行了. 这一来，求矩阵 H 的特征根及特征向量转化

为求实对称矩阵的特征根及特征向量.

二、雅可比计算方法

雅可比方法是一种用平面旋转矩阵所构成的正交相似变换，将矩阵化为对角型的方法. 适用于阶数不太高的实对称矩阵. 它是一种经典方法，其基本思想是利用一系列相似变换，依次使矩阵 H 非对角元素趋向于 0.

为了更明确其变换过程，我们从一般矩阵 A 出发（代替 H 矩阵），进行讨论. 由上面所说的雅可比方法，可知其实质为

$$\begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ & & & \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{n1} & \cdots & \cdots & a_{nn} \end{pmatrix} \to \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & 0 \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \lambda_n \end{pmatrix} \tag{附录 1 — 7}$$

$\lambda_1, \lambda_2 \cdots \lambda_n$ 为特征根.

为方便理解，先从最简单的二维空间开始. 我们知道，一个椭圆方程可以通过转轴变成标准形，即

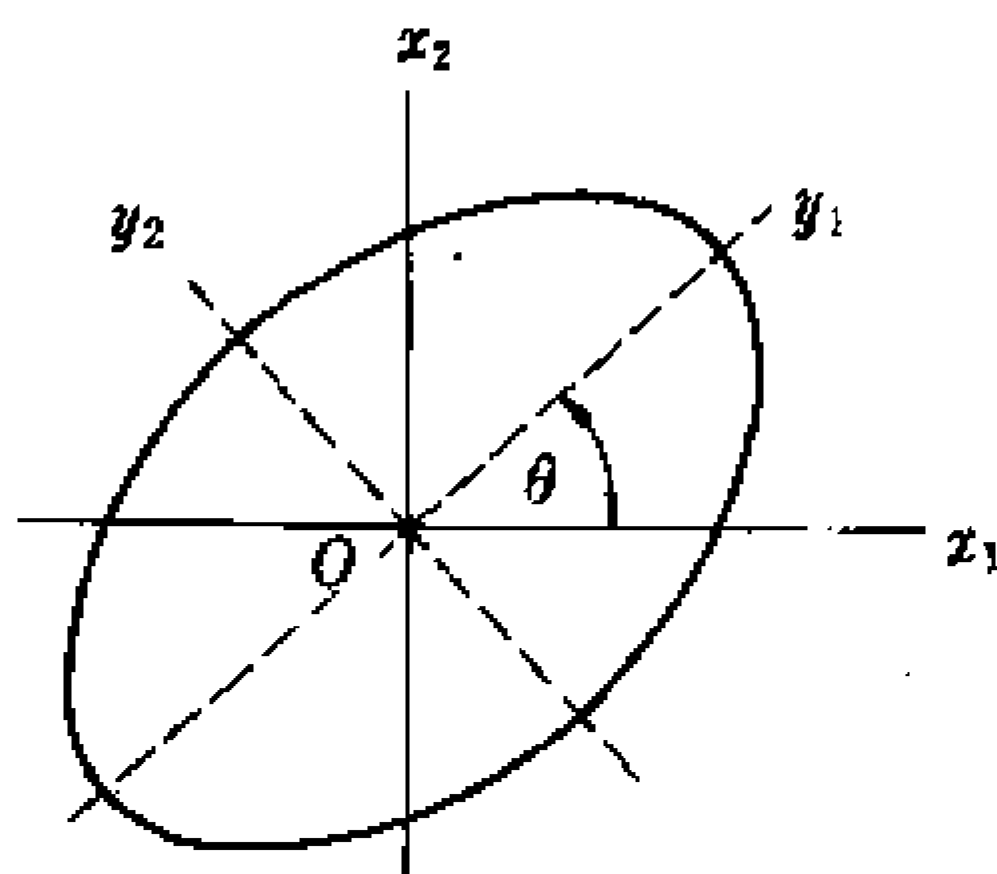
$$a_{11}x_1^2 + 2a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 = 1 \to \lambda_1 y_1^2 + \lambda_2 y_2^2 = 1 \tag{附录 1 — 8}$$

这时如附图 1-1 所示，新的坐标 Oy_1，Oy_2 是这椭圆的主轴方向. 在 y_1 方向的半轴长为 $\sqrt{\frac{1}{\lambda_1}}$；$y_2$ 方向的半轴长为 $\sqrt{\frac{1}{\lambda_2}}$. 这个转轴变换是：

$$\begin{cases} x_1 = y_1\cos\theta - y_2\sin\theta \\ x_2 = y_1\sin\theta + y_2\cos\theta \end{cases} \tag{附录 1 — 9}$$

$$\theta = \frac{1}{2}\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{2a_{11}}{a_{11} - a_{22}}\right) \tag{附录 1 — 10}$$

(附录 1－8)式转轴变换是一个正交变换矩阵.



附图 1－1 坐标转换

(附录 1－10)式箭头左边用矩阵向量表示可写成

$$(x_1 \quad x_2)\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = 1 \tag{附录 1－11}$$

$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}$为对称矩阵，$a_{11} = a_{12}$.(附录 1－9)式用矩阵向量表示为

$$\begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} \tag{附录 1－12}$$

将(附录 1－12)代入(附录 1－11)式，有

$$(y_1 \quad y_2)\begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}\begin{pmatrix} \cos\theta & -\sin\theta \\ \sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix}\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \end{bmatrix} = 1 \tag{附录 1－13}$$

将(附录 1－8)式箭头右边与(附录 1－13)式进行比较得：

$$R^{-1}\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}R = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix} \tag{附录 1－14}$$

式中 R^{-1}等于 R^T，即

$$R^{-1} = \begin{pmatrix} \cos\theta & \sin\theta \\ -\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \tag{附录 1－15}$$

由(附录 1－14)式可见，矩阵 A 经过了相似变换变成了对角阵$\begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 \\ 0 & \lambda_2 \end{bmatrix}$，因此求得了$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \\ a_{21} & a_{22} \end{bmatrix}$的特征值.

现在将其推广到三维空间的一个椭球面，椭球面方程为

$$x_1^2 + 4x_1x_2 + x_2^2 + 2x_1x_3 + x_3^2 + x_2x_3 = 1 \tag{附录 1－16}$$

与坐标平面 Ox_1x_2 的交线是一个椭圆，即

$$x_1^2 + 4x_1x_2 + x_1^2 = 1 \qquad \text{(附录 1 - 17)}$$

把坐标轴 Ox_1，Ox_2 绕 Ox_3 轴旋转 θ 角，即可使这椭圆在新坐标系中取标准形：

$$\lambda_1 y_1^2 + \lambda_2 y_2^2 + \lambda_3 y_3^2 = 1 \qquad \text{(附录 1 - 18)}$$

式中 $\sqrt{\frac{1}{\lambda_1}}$，$\sqrt{\frac{1}{\lambda_2}}$，$\sqrt{\frac{1}{\lambda_3}}$ 为椭球面的半轴.

$$\theta = \frac{1}{2}\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{2a_{12}}{a_{11} - a_{22}}\right) = \frac{1}{2}\mathrm{tg}^{-1}\left(\frac{4}{1-1}\right)$$

(附录 1 - 19)

$\therefore \theta = 45°$

这时有

$$\begin{cases} x_1 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(y_1 - y_2) \\ x_2 = \dfrac{1}{\sqrt{2}}(y_1 + y_2) \\ x_3 = y_3 \end{cases} \qquad \text{(附录 1 - 20)}$$

将(附录 1—20)式代入(附录 1—16)式得新方程：

$$3y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \frac{3}{\sqrt{2}}y_1y_3 - \frac{1}{\sqrt{2}}y_2y_3 = 1$$

(附录 1 - 21)

方程(附录 1—16)用矩阵表示为

$$(x_1 \quad x_2 \quad x_3)\begin{pmatrix} 1 & 2 & 1 \\ 2 & 1 & \frac{1}{2} \\ 1 & \frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} = 1 \qquad \text{(附录 1 - 22)}$$

绕 Ox_3 轴旋转 45°后，(附录 1—21)式变为

$$(y_1 \quad y_2 \quad y_3)\begin{pmatrix} 3 & 0 & \frac{3}{2\sqrt{2}} \\ 0 & 1 & -\frac{1}{2\sqrt{2}} \\ \frac{3}{2\sqrt{2}} & -\frac{1}{2\sqrt{2}} & 1 \end{pmatrix}\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{pmatrix} = 1$$

(附录 1 − 23)

比较这两个对称矩阵，它们对角线上的元素平方和由 3 增加到 11，而非对角线的元素平方和则由原来的 $10\frac{1}{2}$减少到 $2\frac{1}{2}$，Ox_1x_2 平面上的非对角元变成了 0.

新轴用 y 表示，再绕 Oy_1 轴作一次旋转变换，把 Oy_3y_2 平面与(附录 1－21)式表示的椭球截面化成标准形，设绕 Oy_1 轴转动 θ 角，

$$\theta = \frac{1}{2}\mathrm{tg}^{-1}\frac{\frac{1}{\sqrt{2}}}{1-1} = 45^\circ \qquad \text{(附录 1 − 24)}$$

$$y_1 = z_1, y_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 - z_3), y_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(z_2 + z_3)$$

(附录 1 − 25)

椭球方程变为：

$$3z_1^2+\left(1-\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)z_2^2+\left(1+\frac{1}{2\sqrt{2}}\right)z_3^2+\frac{3}{2}z_1z_2+\frac{3}{2}z_1z_3=1$$

(附录 1－26)

(附录 1－26)式的矩阵为

$$(z_1 \quad z_2 \quad z_3)\begin{pmatrix} 3 & \frac{3}{4} & \frac{3}{4} \\ \frac{3}{4} & 1-\frac{1}{2\sqrt{2}} & 0 \\ \frac{3}{4} & 0 & 1+\frac{1}{2\sqrt{2}} \end{pmatrix}\begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ z_3 \end{pmatrix} = 1$$

(附录 1 − 27)

对称阵 A 的对角线上元素平方和增加到 $11\frac{1}{4}$，非对角元素平方和减少为 $2\frac{1}{4}$，Oy_2y_3 平面上的两个非对角元变成了 0.

由此看到，每作一次变换，对称矩阵 A 的对角线上元素平方和总是增加，而非对角元素平方和总是减少. 此外，a_{12} 和 a_{21} 虽在第一次变换已变成了 0，但在第二次变换中又变成了不是 0 的元素.

如果进行反复的变换，就有可能使对称矩阵 A 的对角线上元素平方和愈变愈大，而非对角线元素趋向于 0，这样就求得了矩阵的特征根.

下面把变换推广到 $n\times n$ 阶的对称正定矩阵的 p 行、q 行；p 列、q 列的元素上. 令 $a_{pq}\neq 0$，否则 A 已经对角化了. 设 $q>p$，在 Ox_p 与 Ox_q 平面上将坐标轴正向旋转（逆时针方向）θ 角，即作转轴变换

$$R(p,q,\theta)=\begin{array}{c} \begin{array}{ccccccccc} & & (p) & & & (q) & & & \end{array} \\ \begin{pmatrix} 1 & & & & & & & & \\ & \ddots & \vdots & & & \vdots & & & \\ & & 1 & & & & & & \\ & \cdots\cdots & \cos\theta & \cdots\cdots & & -\sin\theta & \cdots & & \\ & & & 1 & & & & & \\ & & \vdots & & \ddots & \vdots & & & \\ & & & & 1 & & & & \\ & \cdots\cdots & \sin\theta & & & \cos\theta & \cdots\cdots & & \\ & & & & & & 1 & & \\ & & \vdots & & & \vdots & & \ddots & \\ & & & & & & & & 1 \end{pmatrix} \end{array}\begin{matrix} \\ \\ \\ (p) \\ \\ \\ \\ (q) \\ \\ \\ \\ \end{matrix}$$

（附录(1—28)）

$R(p,q,\theta)$ 称为旋转阵，它是在单位阵 I 的 p 行、p 列；q 行、q 列的交叉位置上置入 $r_{pp}=\cos\theta$，$r_{pq}=-\sin\theta$，$r_{qp}=\sin\theta$，$r_{qq}=\cos\theta$ 而形成的.

前面已设 A 为对称阵. 记 $A_0=A$，对 A 作一系列旋转相似变

换：

$$A_1 = R_1^{-1}A_0R_1,\ A_2 = R_2^{-1}A_1R_2,\ \cdots, A_k = R_k^{-1}A_{k-1}R_k, \cdots\cdots$$

（附录 1 — 29）

旋转阵 $R_k(k=1,2,\cdots\cdots)$的选取原则是：选 p,q 使 $|a_{pq}^{(k-1)}| = \max\limits_{\substack{1\leq i,j\leq n \\ i\neq j}} |a_{ij}^{(k-1)}|$；选取 θ 使 $|q_{pq}^{(k)}|=0$.

经旋转相似变换得到的 A_k，仍保持对称性，并且由 A_{k-1}变到 A_k，只有 A_{k-1}的 p 行 p 列、q 行 q 列发生变化而其它不变，计算式为：

$$\begin{cases}
a_{pj}^{(k)} = a_{pj}^{(k-1)}\cos\theta + a_{qj}^{(k-1)}\sin\theta = a_{jp}^{(k)} \\
a_{qj}^{(k)} = -a_{pj}^{(k-1)}\sin\theta + a_{qj}^{(k-1)}\cos\theta = a_{jq}^{(k)} \quad (j\neq p,q)\\
a_{pp}^{(k)} = a_{pp}^{(k-1)}\cos^2\theta + 2a_{pq}^{(k-1)}\sin\theta\cos\theta + a_{qq}^{(k-1)}\sin^2\theta \\
a_{qq}^{(k)} = a_{pp}^{(k-1)}\sin^2\theta - 2a_{pq}^{(k-1)}\sin\theta\cos\theta + a_{qq}^{(k-1)}\cos^2\theta \\
a_{pq}^{(k)} = (a_{pp}^{(k-1)} - a_{qq}^{(k-1)})\sin\theta\cos\theta + a_{pq}^{(k-1)}(\cos^2\theta - \sin^2\theta) = a_{qp}^{(k)} \\
a_{ij}^{(k)} = a_{ij}^{(k-1)}, i,j\neq p,q
\end{cases}$$

（附录 1 — 30）

按 R_k 的选取要求，$a_{pq}^{(k)}=0$，θ 应满足

$$\mathrm{tg}\ 2\theta = \frac{2a_{pq}^{(k-1)}}{a_{pp}^{(k-1)} - a_{qq}^{(k-1)}} \qquad （附录 1 — 31）$$

这里可以限制 $|\theta|\leqslant\frac{\pi}{4}$. 若 $a_{pp}^{(k-1)}=a_{qq}^{(k-1)}$，则当 $a_{pq}^{(k-1)}>0$，取 $\theta=\frac{\pi}{4}$；当 $a_{pq}^{(k-1)}<0$，取 $\theta=-\frac{\pi}{4}$.

从公式（附录 1—30）可知，实际计算只要算 $\sin\theta$，$\cos\theta$. 它们的计算公式可由公式（附录 1—31）导出. 令

$$y = \cos 2\theta = |a_{pp}^{(k-1)} - a_{qq}^{(k-1)}| \qquad （附录 1 — 32）$$

$$x = \sin 2\theta = \mathrm{sign}(a_{pp}^{(k-1)} - a_{qq}^{(k-1)}) \cdot 2a_{pq}^{(k-1)}$$

（附录 1 — 33）

其中 sign 是一个符号函数，当

$$(a_{pp}^{(k-1)} - a_{qq}^{(k-1)}) > 0 \quad 取值 1$$

$$(a_{pp}^{(k-1)} - a_{qq}^{(k-1)}) = 0 \quad 取值 0$$

$$(a_{pp}^{(k-1)} - a_{qq}^{(k-1)}) < 0 \quad 取值 -1$$

则

$$\operatorname{tg} 2\theta = \frac{x}{y} \tag{附录 1 — 34}$$

根据

$$\cos 2\theta = \frac{1}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 2\theta}}, \sin 2\theta = \operatorname{tg} 2\theta \cdot \cos 2\theta \tag{附录 1 — 35}$$

即可得

$$\begin{cases} \cos 2\theta = \dfrac{y}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ \cos \theta = \sqrt{\dfrac{1 + \cos 2\theta}{2}} \\ \sin 2\theta = \dfrac{x}{\sqrt{x^2 + y^2}} \\ \sin \theta = \dfrac{\sin 2\theta}{2\cos \theta} \end{cases} \tag{附录 1 — 36}$$

可以证明，当 $k \to \infty$ 时，$A_k \to$ 对角阵 Λ.

值得注意的是，因为求 n 阶矩阵的特征值，等价于求 n 次多项式的根，而五次以上多项式的根是不能经有限次算术运算计算出来的. 所以，一般说来，把 A 化为对角阵实际上不能在有限步中完成，只能通过叠代步骤求近似值.

实际计算时，当 k 充分大，就可取

$$a_{ii}^{(k)} \approx \lambda_i \quad (i = 1, 2, \cdots, n) \tag{附录 1 — 37}$$

这里的 λ_i 并不表示特征值的大小次序. 控制叠代结束的信号，可由

$$\tau = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{n} |a_{ij}^{(k)}| < \varepsilon \tag{附录 1 — 38}$$

给出. 由于 A_i 的对称性，所有的运算都只需在上三角部分进行. 这样不仅减少了运算量，而且能保持严格的对称性.

A 的特征向量可以与特征值同时求得. 设经 m 次旋转变换叠代结束，则

$$A_m = R_m^{-1}R_{m-1}^{-1}\cdots R_1^{-1}AR_1\cdots R_{m-1}R_m \quad (附录 1-39)$$

记 $P_m=R_1\cdots R_{m-1}R_m$，P_m 仍为正交阵，于是

$$A_m = P_m^{-1}AP_m \approx \Lambda \quad (附录 1-40)$$

即有

$$AP_m \approx P_m\Lambda \quad (附录 1-41)$$

P_m 第 j 列就是 A 对应 λ_j 的标准正交特征向量的近似值.

三、几种实用雅可比算法

第一种方法是把非对角元按照行的次序 $a_{12}, a_{13}, \cdots, a_{1n}, a_{23}, a_{24}, \cdots, a_{2n}, \cdots, a_{n-1,n}$ 依次化零. 作完一遍称为一次扫描. 一次扫描后，前面已化零的元可能成为非零元，需要再次扫描，这一方法称为循环雅可比法. 其缺点是对一些已经足够小的元素也要作化零处理，这完全没有必要.

第二种方法是先确定一个阈值 $\alpha_1>0$，然后按 $a_{12}, a_{13}, \cdots, a_{1n}, a_{23}, a_{24}, \cdots, a_{2n}, \cdots, a_{n-1,n}$ 的次序用 α_1 与 $|a_{ij}|$ 比较，若 $|a_{ij}|<\alpha$，则不作运算；若 $|a_{ij}|\geqslant\alpha_1$，就作一次旋转变换，将 a_{ij} 化零. 这样循环多次，当所有非对角元绝对值皆小于 α_1 后，再选 $\alpha_2(\alpha_1>\alpha_2>0)$ 作阈值重复上述过程. 依次 $\alpha_1>\alpha_2>\cdots>\alpha_r>0$，直至达到所需的精度为止. 这一方法称为限值雅可比法.

第三种方法，也有更有效的算法，是把限值雅可比法与循环雅可比法结合起来. 先在头几次循环中使用限值雅可比法，经过几个循环，在矩阵非对角元绝对值的大小已相差不大时，再使用几次循环雅可比法.

Ⅱ. 蒙特卡洛(Monte Carlo)方法简介

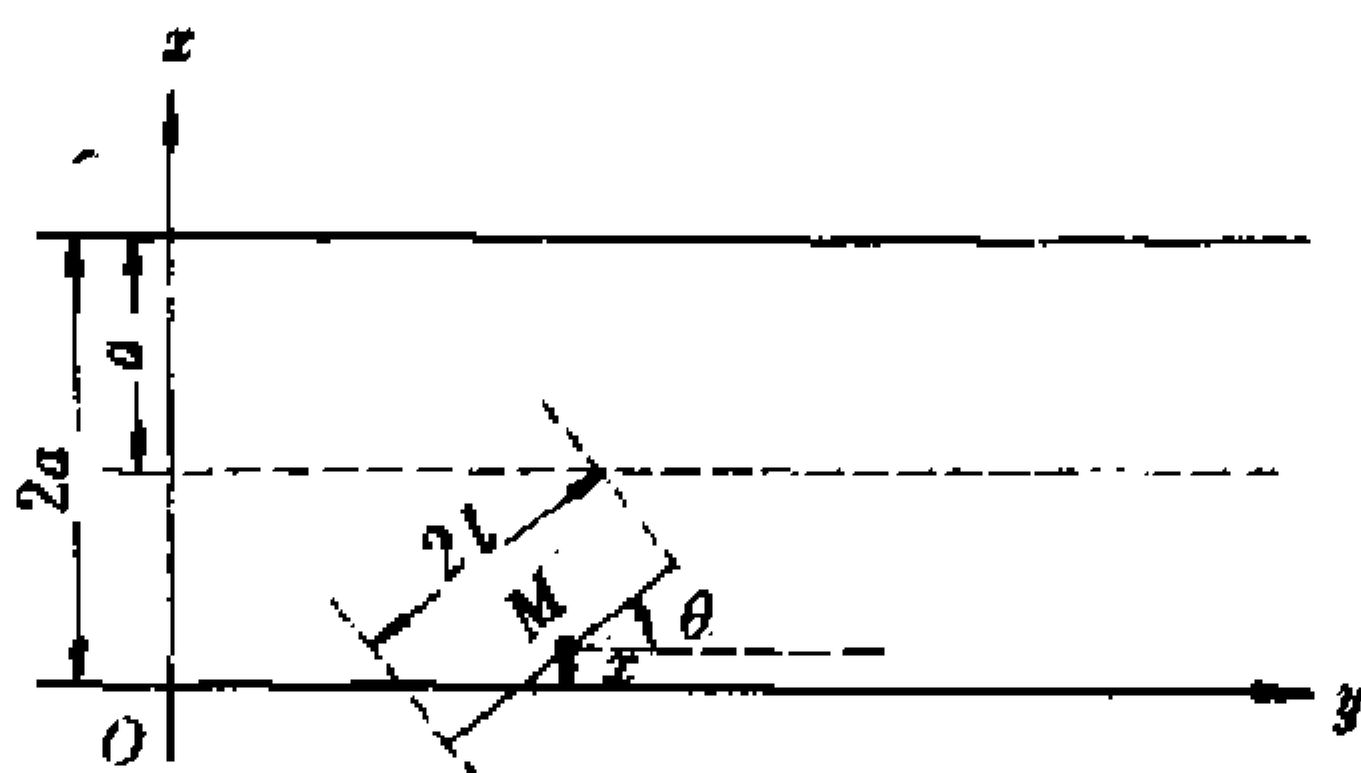
在固体物理学中，一方面经常要对一些随机性的实验测量结

果(随机变量),用适当的数学方法进行处理,以揭示物理现象的规律性;另一方面,也常用适当的数学方法对物理问题中的随机现象进行数学模拟和统计分析,从而获得与实验研究相同的效果.这种定量研究随机现象规律性的数学,称为随机量数学,它是一门正在迅速发展的科学.蒙特卡洛方法就是其中的方法之一.

固体物理学工作者,经常要研究随机变量的分布规律.用解析方法求随机变量的分布往往是很困难的,而用实验法研究随机变量的分布又需要进行大量的反复实验,耗资太大.在许多情况下,可以用一些数学模型去模拟实际物理过程,得到随机变量的样本,再通过统计方法求出其估计值,从而得到物理问题的近似解,这种数学方法就称为蒙特卡洛方法.当今电子计算机的出现和高速发展,为蒙特卡洛方法提供了极有力的工具.

一、蒲丰问题

蒙特卡洛方法的发展可追溯到18世纪著名的蒲丰(Buffon)问题.1777年法国著名学者蒲丰提出用随机投针的概率计算无理数 π 值的问题.该问题是这样提出的:若在平面上画有彼此相距为 $2a$ 的一束平行线,向此平面上投掷长为 $2l$ 的针,$0<l<a$.求此针与任一平行线相交的概率.首先建



附图 2—1 针在平行线间的位置

立如附图2-1的坐标系,平面上一根针的位置可以用针中心 M 的坐标 x 的针与 y 轴的夹角 θ 来决定,而在 y 方向的位置不影响相交性质.任意投针,意味着 x 与 θ 都是任意取的.但 θ 的范围可限于 $[0,\pi]$,x 的范围可限于 $[0,a]$.容易看出,针与平行线相交的充要条件为:

$$x \leqslant l \cdot \sin\theta \qquad (附录 2-1)$$

下一步就是模拟投针，即产生任意的$[x,\theta]$. x 在$[0,a]$任意取值，意味着 x 在$[0,a]$上取任一点的概率都一样，这就表示 x 的概率密度函数为

$$f_1(x) = \begin{cases} \dfrac{1}{a} & 0 \leqslant x \leqslant a \\ 0 & 其它 \end{cases} \qquad (附录 2-2)$$

同理，θ 的概率密度函数为

$$f_2(\theta) = \begin{cases} \dfrac{1}{\pi} & 0 \leqslant \theta \leqslant \pi \\ 0 \end{cases} \qquad (附录 2-3)$$

由此，产生任意的$[x,\theta]$的过程就变为由 $f_1(x)$抽样 x，由 $f_2(\theta)$抽样 θ 的过程，容易得到

$$\begin{cases} x = a\xi_1 \\ \theta = \pi\xi_2 \end{cases} \qquad (附录 2-4)$$

ξ_1,ξ_2 均为$[0,1]$上均匀分布的随机数.

每次投针相交的概率为随机变量 x 和 θ 联合密度函数的积分

$$p = \int_0^\pi \frac{1}{\pi}\int_0^{l\cdot\sin\theta} \frac{1}{a} dx d\theta = \frac{2l}{\pi a} \qquad (附录 2-5)$$

设投针 N 次，其中针与平行线(y 轴)相交的次数为 n，那么

$$P = \frac{n}{N} \qquad (附录(2-6)$$

所以

$$\frac{n}{N} = \frac{2l}{\pi a} \qquad (附录 2-7)$$

故

$$\pi = \frac{2lN}{an} \qquad (附录 2-8)$$

于是，可用投针试验来求无理数 π 的近似值.

原则上说，只要试验次数充分大，就能得到好的结果. 但有人试验了几十万次，也只得到 $\pi \approx 3.14$，可见此法精度不高. 要提高精度就要引入许多降低方差的技巧.

由上面讨论可看出，适用蒙特卡洛方法时可以分成以下几步：

(1)产生一组随机数；(2)建立相应的概率模型与求解该模型的方法；(3)对求解结果进行误差分析.

二、伪随机数的产生

运用蒙特卡洛方法首先要产生一组随机数列. 在这种数列中，数的分布方式应当按照需要选择，例如是均匀分布的或者是非均匀分布的. 随机数列的产生方法，一种是找一个实际的随机物理过程，譬如说记录放射辐射源中两个衰变之间的时间值，再将结果传送给计算机，这的确是一个随机数. 但是，一方面时间的无偏差测量很困难；另外，这种随机数列在实验中无法完全一致地重复产生. 如果储存在计算机中，则占去很多内存，因此很难应用这一类的随机数. 另一种方法是由计算机自己生成随机数列，由于这些随机数不是从实际过程中得来的，故称之为"伪随机数".

随机数可以有各种分布形式，它们都可以从均匀分布随机数列中得出. 而产生均匀分布随机数列的数学方法又有很多种，下面仅介绍本计算程序使用的乘同余法.

乘同余法的叠代公式为

$$x_{n+1} = CX_n(\text{Mod M}) \qquad (附录\ 2-9)$$

其中 C，M 和初值 x_0 可以有不同的取法. 当给定第一个整数 x_0 以后，则序列中每个数可由前一个数按(附录 2－9)式求得. 符号 $y=z(\text{Mod N})$意味着，如 $z\leqslant N$，则 $y=z$；如 $z>N$，则从 z 中减去 N 的适当倍数，使其余数 $y<N$，例如应用 $5x(\text{Mod 64})$，从 $x_0=1$ 出发，可以生成以 16 个数为周期的如下数组：

1，5，25，61，49，53，9，45，33，37，57，29，17，21，41，13，1……

具体应用时，为了得到足够长的周期，M 应选得尽可能地大，对于 16 位机，允许的整型数最大值为 $2^{16}-1$，故 M 可取 $2^{15}=32768$；C 选 5 或 3 的奇次方的数，因周期与 C 的取值有关，为使数列相关性小，C 取靠近 $M^{1/2}$的值，如可取 $C=899$；初值 x_0 的选取原则是比模 M 要小，且不可太大，程序 6-2 中取 $x_0=13$.

由乘同余法得到的随机数，其行为完全等价于一维的无规行走问题. 将得到的随机数用模 M 进行归一化，则得 0 与 1 之间的随机数 ξ

$$\xi_n = \frac{X_n}{M} \qquad (附录\ 2-10)$$

它的概率(或称频率分布)均匀分布，即为等概率分布.

由上讨论可见，用乘同余法产生的均匀随机数，其周期长度是有限的，并可证明其序列自相关系数也不为零. 但是，在用其它数学方法产生随机数时，同样也有类似的缺点. 事实上，乘同余法的算法简单、易懂，容易实现，它所产生的均匀随机数的统计性质良好，因此是当前应用较广泛的产生均匀随机数的数学方法.

三、用麦曲罗保利斯(Metropolis)方法求统计平均值的偏差

当我们用(6—19)式求某一温度下能量 E 的平均值时，有：

$$\langle E \rangle = \frac{\int E e^{-\beta H} d\Omega}{\int e^{-\beta H} d\Omega} \qquad (附录\ 2-11)$$

式中 $\beta = \frac{1}{k_B T}$. 如果对上式的计算我们能采用一定的方式对体系的微观状态进行随机抽样，则可写为：

$$\langle E \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} E(X_i) \qquad (附录\ 2-12)$$

其中 X_i 描述体系的一个微观状态，$E(X_i)$为相应微观状态所对应的微观量，M 为抽样的次数.

对微观状态均分地进行抽样再按(附录 2—12)式计算平均值 $\langle E \rangle$是不行的. 因为存在因子 $e^{-\beta H}$，且数值变化范围又很宽，若均匀抽样，可能会出现对$\langle E \rangle$平均值贡献大的微观状态被漏掉了，而使得到的平均值偏低.

为解决此问题，选择按分布 $f(X_i)$来进行抽样，$f(X)$为：

$$f(X) = \frac{e^{-\beta H}}{\int e^{-\beta H} d\Omega} \qquad \text{(附录 2 − 13)}$$

这样(附录 2−11)式变为：

$$\langle E \rangle = \frac{\sum_{i=1}^{M} E(X_i) e^{-\beta H(X_i)} [f(X_i)]^{-1}}{\sum_{i=1}^{M} e^{-\beta H(X_i)} [f(X_i)]^{-1}}$$

$$= \frac{1}{M} \sum_{i=1}^{M} E(X_i) \qquad \text{(附录 2 − 14)}$$

但是 $f(X)$ 是一个高维数的分布，又有一个未知的归一化常数(即分母)，故实际上问题仍未解决.

麦曲罗保利斯为了解决这个问题，设想微观状态的抽样过程通过一个马尔可夫过程来进行. 开始体系的微观状态 X_i 的分布 $f(X_i)$ 是随机取的，当步数 $M \to \infty$ 时，随机分布 $f(X_i)$ 趋向(附录 2 − 13)式的 $f(X_i)$. 对 X_i 到 X_j 的马尔可夫过程的跃迁几率用 $W(X_i \to X_j)$ 表示，在步数 M 足够大以后，马尔可夫过程上的两个微观状态 X_i 和 X_j 之间满足细致平衡条件：

$$f(X_i) W(X_i \to X_j) = f(X_j) W(X_j \to X_i)$$

(附录 2 − 15)

于是有

$$\frac{W(X_i \to X_j)}{W(X_j \to X_i)} = \frac{f(X_j)}{f(X_i)} = e^{-\beta \delta H} \qquad \text{(附录 2 − 16)}$$

式中 $\delta H = H(X_j) - H(X_i)$

上述马尔可夫过程通常称为马尔可夫链，为了构造一条马尔可夫链，进一步取链上两个微观状态之间的跃迁几率为

$$W(X_i \to X_j) = \begin{cases} e^{-\beta \delta H} & \text{当 } \delta H > 0 \\ 1 & \text{当 } \delta H \leqslant 0 \end{cases}$$

(附录 2 − 17)

它表示能量增加的状态跃迁几率小于 1，能量减少的状态跃迁几

率为 1. 因此用(附录 2—17)式可以确定马尔可夫链进行的方向，当 $\delta H \leqslant 0$ 时，状态由 $X_i \to X_j$，若 $\delta H > 0$ 时，则进一步用下式进行判断

$$
\begin{aligned}
e^{-\beta\delta H} &< \xi \quad \text{不允许 } X_i \to X_j \\
e^{-\beta\delta H} &\geqslant \xi \quad \text{允许 } X_i \to X_j
\end{aligned}
\qquad \text{(附录 2 — 18)}
$$

其中 ξ 值是一个 0 与 1 之间的随机数值.(附录 2—18)式说明能量增加较少的状态是允许的，能量增加较多的状态不允许，判断标准是用随机数 ξ. 物理上原因是体系存在涨落.

在马尔可夫链经过 N 步(N 很大)以后，可以认为体系从随机的初始状态出发最后达到了平衡态的附近，对以后的马尔可夫链上的微观状态，我们继续按马尔可夫链抽样计算平均值

$$\langle E \rangle = \frac{1}{M}\sum_{i=N+1}^{N+M} E(X_i) \qquad \text{(附录 2 — 19)}$$

相应的偏差计算公式为

$$
\begin{aligned}
\langle(\Delta E)^2\rangle &= \frac{1}{M(M-1)}\sum_{i=N+1}^{N+M}[E(X_i - \langle E \rangle]^2 \\
&= \frac{1}{M(M-1)}\sum_{i=N+1}^{N+M}[E^2(X_i) - \langle E \rangle^2]
\end{aligned}
$$

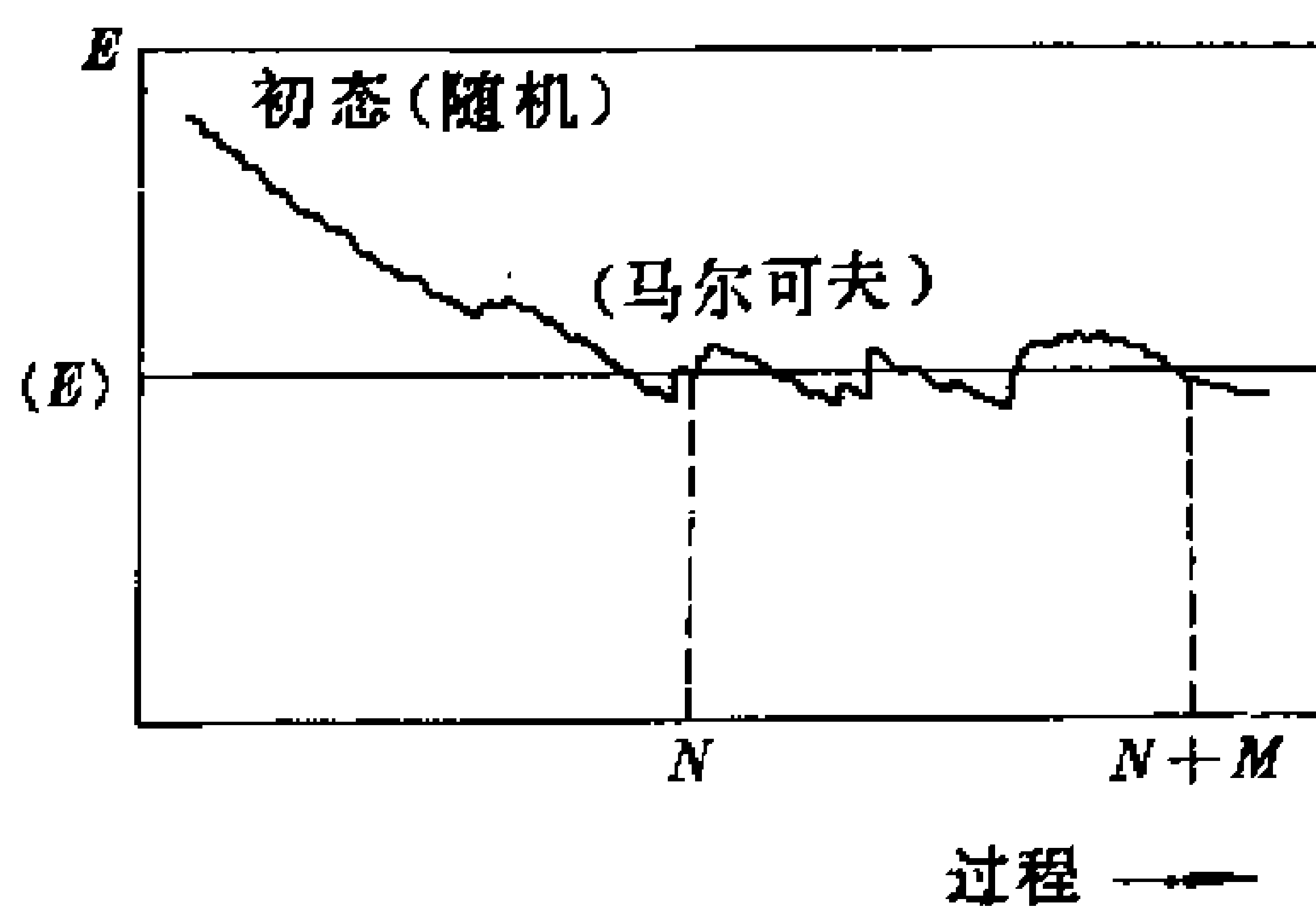
(附录 2 — 20)

$$DE = \sqrt{\langle(\Delta E)^2\rangle} \qquad \text{(附录 2 — 21)}$$

上面的马尔可夫过程，对能量的情况，画出图解表示如附图 2-2.

四、蒙特卡洛方法的应用

蒙特卡洛方法应用的面很广，如解偏微分方程，定积分的计算，求解非线性方程组和模拟物理问题等等. 程序 6-2SPNENG 就是采用蒙特卡洛方法求平衡态性质以计算二维自旋系统的能量.



附图 2—2　能量 E 的马尔可夫过程

补充：程序2-4 LQMSTF 的输入文件：LQMSTF.DAT

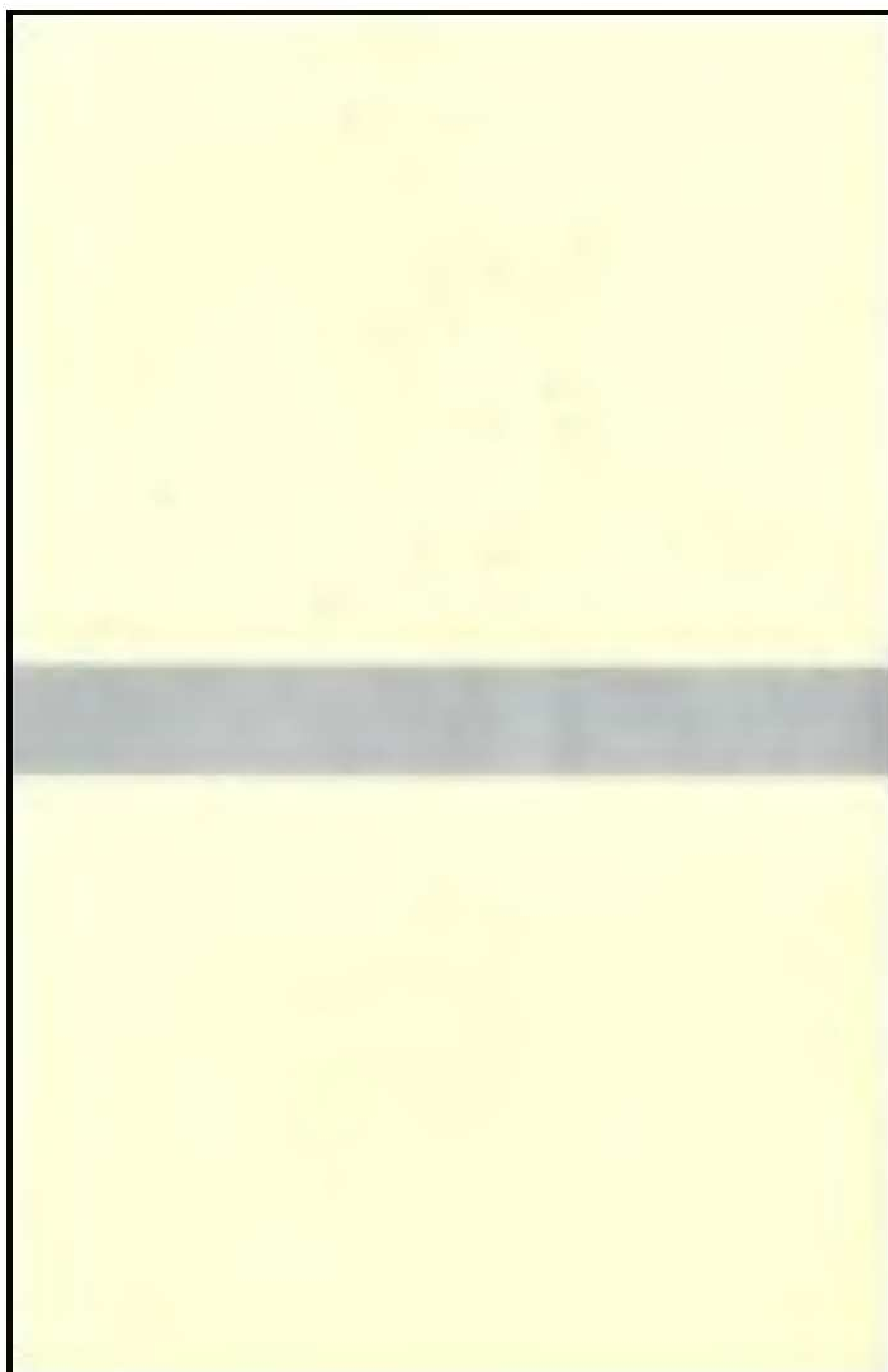
```
' a(Q,T) FOR LIQUID Na'                      [INFMAT
3.37   0.464  -0.4676E-3                     [ETAM, SIGMAM, ANU
0.927  -0.2471E-3   96.5                     [DM, DP, TM
5      56                                    [NT, NQ
105.  200.  300.  450.  550.                 [T(IT), IT=1, NT
0.50 0.80 1.10 1.20 1.40 1.50 1.60 1.65 1.70
1.75 1.80 1.85 1.90 1.95 2.00 2.05 2.10 2.15
2.20 2.25 2.30 2.35 2.45 2.60 2.65 2.70 2.80
2.85 2.90 2.95 3.00 3.10 3.20 3.40 3.60 3.70
3.80 3.90 4.00 4.10 4.20 4.30 4.50 4.60 4.70
4.80 4.90 5.00 5.20 5.40 5.60 5.80 6.00 6.20
6.40 6.60                                    [Q(I), I=1, NQ
```

武汉大学
学术丛书

中国当代哲学问题探索
国际经济法概论
国际私法
比较宪法学
中日战争史
中国辩证法史稿(第一卷)
当代西方经济学说(上、下)
文言小说高峰的回归
汗简注释
敦煌吐鲁番文书初探(二编)
十五十六世纪东西方历史初学集(续编)
随机分析学基础
文坛是非辨
犯罪通论
国际强行法与国际公共政策
评康殷文字学
清代军费研究
中国刑事政策学
唐代人口问题研究
人民代表大会制度的理论与实践
魏晋南北朝隋唐史三论
非农化及城镇化理论与实践
德国古典哲学逻辑进程
比较外资法
马克思经济学手稿研究
中国冲突法研究
中国与国际私法统一化进程
西方利润理论研究
流形的拓扑学
光纤孤子理论基础
Banach 空间结构理论
电磁波传播原理
计算固体物理学
环论

责任编辑　史新奎
装帧设计　马重慧

ISBN 7-307-01518-8/O·123
定价：14.30元



［Ｇｅｎｅｒａｌ Ｉｎｆｏｒｍａｔｉｏｎ］
书名＝计算固体物理学
丛书名＝
作者＝邹宪武
页数＝
尺寸＝
出版社＝武汉大学出版社
主题词＝计算固体物理学
ＩＳＢＮ号＝７－３０７－０１５１７－Ｘ
出版日期＝１９９３－６－１
原书定价＝
中图法分类号＝
参考文件格式＝
内容提要＝本书从晶格对称性、原子结构、电子结构、缺陷、晶格振动、电性和磁性入手，将理论、模型、计算公式、方法、程序和实例相结合，用计算机研究和解决各种固体物理问题。
作者简介＝